
Untersuchungen von Hochfrequenzentladungen an mikrostrukturierten Elektrodensystemen
(MSE) zur Oberflächenmodifikation

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Christian Schrader
aus Wolfenbüttel

1. Referentin oder Referent:	Prof. Dr. Karl-Heinz Gericke
2. Referentin oder Referent:	Prof. Dr. Klaus-Dieter Becker
eingereicht am:	05.07.2006
mündliche Prüfung (Disputation) am:	16.10.2006

Druckjahr 2006

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch die Mentorin oder den Mentor/die Betreuerin oder den Betreuer der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

Schrader, C., Baars-Hibbe, L., Gericke, K.-H., van Veldhuizen, E. M., Lucas, N., Sichler, P. & Büttgenbach, S. Micro-structured electrode arrays: glow discharges in Ar and N₂ at atmospheric pressure using a variable radio frequency generator. *Vacuum* 80: 1144-1148 (2006).

Schrader, C., Baars-Hibbe, L., Gericke, K.-H., van Veldhuizen, E. M., Lucas, N., Sichler, P. & Büttgenbach, S. Micro-structured electrode arrays: glow discharges in Ar and N₂ at atmospheric pressure using a variable radio frequency generator. *Advances in Applied Plasma Science* 5: 25-30 (2005).

Schrader, C., Baars-Hibbe, L., van Veldhuizen, E. M., Stoffels, W. W., Lucas, N., Sichler, P., Gericke, K.-H. & Büttgenbach, S. Micro-structured electrode arrays: glow discharges in Ar at atmospheric pressure using a variable radio frequency generator. *Proceedings of ICPIG 05*: 6/49 (2005).

Schrader, C., Sichler, P., Baars-Hibbe, L., Lucas, N., Schenk, A., Draeger, S., Gericke, K.-H. & Büttgenbach, S. Micro-structured electrode arrays; plasma based sterilisation and coating over a wide pressure range. *Surface and Coatings Technology* 200 / 1-4: 655-659 (2005).

Lucas, N., Sichler, P., Schrader, C., Schenk, A., Baars-Hibbe, L., Büttgenbach, S. & Gericke, K.-H. Micro-structured electrode arrays for thin film deposition. *Surface Engineering in Materials Science* 3: 335-343 (2005).

Baars-Hibbe, L., Sichler, P., Schrader, C., Lucas, N., Gericke, K.-H. & Büttgenbach, S. High frequency glow discharges at atmospheric pressure with micro-structured electrode arrays. *Journal of Physics D: Applied Physics* 38: 510-517 (2005).

Baars-Hibbe, L., Sichler, P., Schrader, C., Gericke, K.-H. & Büttgenbach, S. Micro-structured electrode arrays: characterisation of high frequency discharges at atmospheric pressure. *Plasma Processes and Polymers* 2: 174-182 (2005).

Sichler, P., Büttgenbach, S., Baars-Hibbe, L., Schrader, C. & Gericke, K.-H. A micro plasma reactor for fluorinated waste gas treatment. *Chemical Engineering Journal* 101: 465-468 (2004).

Baars-Hibbe, L., Schrader, C., Sichler, P., Cordes, T., Gericke, K.-H., Büttgenbach, S. & Draeger, S. Micro-structured electrode arrays: high frequency discharges at atmospheric pressure - characterisation and new applications. *Vacuum* 73: 327-332 (2004).

Schrader, C., Sichler, P., Cordes, T., Baars-Hibbe, L., Draeger, S., Büttgenbach, S. & Gericke, K.-H. Applications of MSE arrays at atmospheric pressure: non thermal plasmas as sterilisation and coating technique. *Proceedings of CHEMREACTOR* 16: 371-374 (2003).

Baars-Hibbe, L., Schrader, C., Sichler, P., Cordes, T., Gericke, K.-H., Büttgenbach, S. & Draeger, S. Micro-structured electrode arrays: high frequency discharges at atmospheric pressure - characterisation and new applications. *Advances in Applied Plasma Science* 4: 19-24 (2003).

Baars-Hibbe, L., Sichler, P., Schrader, C., Geßner, C., Gericke, K.-H. & Büttgenbach, S. Micro-structured electrode arrays: atmospheric pressure plasma processes and applications. *Surface and Coatings Technology* 174-175: 519-523 (2003).

Baars-Hibbe, L., Schrader, C., Sichler, P., Gericke, K.-H. & Büttgenbach, S. Micro-structured electrode arrays: atmospheric pressure plasma processes - characterisation and new applications. *Proceedings of ICPIG* 03: 231-232 (2003).

Tagungsbeiträge

Schrader, C., Baars-Hibbe, L. & Gericke, K.-H.: Micro-structured electrode arrays: Basics and applications of our soft plasma source working at atmospheric pressure conditions. (Vortrag). European Summer School "Low Temperature Plasma Physics: Basics and Applications & Master Class: Microplasmas", Bad Honnef (2005).

Schrader, C., Baars-Hibbe, L., Gericke, K.-H., van Veldhuizen, E. M., Lucas, N., Sichler, P. & Büttgenbach, S. Micro-structured electrode array: A soft plasma source at atmospheric pressure. (Vortrag). 5th Int. Symp. on Applied Plasma Science, Hawaii (2005).

Schrader, C., Baars-Hibbe, L., Gericke, K.-H., van Veldhuizen, E. M., Lucas, N., Sichler, P. & Büttgenbach, S. Micro-structured electrode arrays: glow discharges in Ar at atmospheric pressure using a variable radio frequency generator. (Poster). 27th In. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Eindhoven (2005).

Schrader, C., Baars-Hibbe, L. & Gericke, K.-H. Micro-structured electrode array: A non thermal plasma as sterilisation and coating technique at atmospheric pressure. (Vortrag). 3rd Int. Symposium on Advanced Biomaterials/Biomechanics, Montreal (2005).

Schrader, C., Baars-Hibbe, L., Lucas, N., Pohl, W., Büttgenbach, S., Draeger, S. & Gericke, K.-H. Micro-structured electrode arrays as plasma sources for atmospheric pressure applications. (Poster). 12. Bundesdeutsche Fachtagung Plasmatechnologie, Braunschweig (2005).

Schrader, C., Baars-Hibbe, L., Lucas, N., Pohl, W., Büttgenbach, S., Draeger, S. & Gericke, K.-H. Micro-structured electrode arrays: a soft plasma source at atmospheric pressure. (Vortrag). 12. Bundesdeutsche Fachtagung Plasmatechnologie, Braunschweig (2005).

Schrader, C. & Gericke, K.-H. Non thermal plasma as sterilisation and coating technique. (Vortrag). DPG Jahrestagung: Physik seit Albert Einstein, Berlin (2005).

Lucas, N., Sichler, P., Schrader, C., Schenk, A., Baars-Hibbe, L., Büttgenbach, S. & Gericke, K.-H. Micro-structured electrode arrays for thin film deposition. (Vortrag). 134th Annual Meeting and Exhibition TMS 2005, San Francisco (2005).

Schrader, C., Sichler, P., Baars-Hibbe, L., Draeger, S., Büttgenbach, S. & Gericke, K.-H. Non thermal plasmas as sterilisation and coating technique. (Vortrag). 9th Int. Conf. on Plasma Surface Engineering PSE 2004, Garmisch Partenkirchen (2004).

Baars-Hibbe, L., Sichler, P., Schrader, C., Gericke, K.-H. & Büttgenbach, S., Micro-structured electrode arrays: Characterisation of high frequency discharges at atmospheric pressure. (Vortrag). 9th Int. Symp. on High Pressure, Low Temperature Chemistry HAKONE IX, Padua (2004).

Schrader, C., Sichler, P., Baars-Hibbe, L., Draeger, S., Büttgenbach, S. & Gericke, K.-H. Non thermal plasma as sterilisation and coating technique. (Vortrag). Chem. Phys. Conference: Perspectives and Prospects for the Future, Paris (2004).

Schrader, C., Sichler, P., Cordes, T., Baars-Hibbe, L., Draeger, S., Büttgenbach, S., Gericke, K.-H. Non thermal plasmas as sterilisation and coating technique. (Poster). XVI Int. Conf. on Chemical Reactors CHEMREACTOR-16, Berlin (2003).

Sichler, P., Büttgenbach, S., Baars-Hibbe, L., Schrader, C. & Gericke, K.-H. A micro plasma reactor for fluorinated waste gas treatment. (Vortrag). 7th Int. Conf. on Microreaction Technology IMRET 7, Lausanne (2003).

Baars-Hibbe, L., Schrader, C., Sichler, P., Gericke, K.-H. & Büttgenbach, S. Micro-structured electrode arrays: atmospheric pressure plasma processes-characterisation and new applications. (Poster). 26th Int. Conf. on Phenomena in Ionised Gases ICPIG XXVI, Greifswald (2003).

Baars-Hibbe, L., Sichler, P., Schrader, C., Gericke, K.-H., Büttgenbach, S., Penache, C. & Schmidt-Böcking, H. Micro-structured electrode arrays: an alternative plasma source for generating uniform glow discharges over a wide pressure range up to atmospheric pressure. (Poster). European Winter Conf. on Plasma Spectrochemistry, Garmisch Partenkirchen (2003).

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Vorwort	1
1.2. Thema der Dissertation	7
2. Theoretische Grundlagen	10
2.1. Grundlegende Begriffe zur Charakterisierung von Plasmen	10
2.2. Gleichstrom Glimmentladung	13
2.2.1. Zündmechanismus von Gleichspannungsentladungen	13
2.2.2. Entladungsformen	18
2.2.3. Glimmentladungsbereiche innerhalb einer DC Entladung	22
2.2.4. Abschirmung im Plasma	24
2.3. Mikrostrukturierte Elektrodenysteme (MSE-Systeme)	27
2.4. Hochfrequenzentladungen in MSE-Systemen	30
2.4.1. Induktiver und Ohmscher Fall des Hochfrequenzplasmas	31
2.4.2. MSE-System: Schaltbild der Entladung	35
2.4.3. Diffusions- und driftbestimmte Zündung einer Hochfrequenzentladung	37
2.4.4. RF-Schilde und Plasmaschwingungen	39
2.5. Spektroskopische Grundlagen	43
2.6. Das Stickstoffmonoxid	43
2.6.1. Elektronenstruktur	44
2.6.2. Wechselwirkung zwischen Schwingung, Rotation und elektronischem Zustand ⁵²	45
2.6.3. Auswahlregeln ⁵²	46
3. Experimenteller Aufbau	50
3.1. Herstellungsprozess der MSE Plasmaquelle	50
3.2. Allgemeiner Versuchsaufbau	51
3.2.1. Gasversorgung und Vakuumsystem	53
3.2.2. Aufbau der Testkammer	54
3.3. Spannungsversorgung und Temperaturmessung	56
3.3.1. Spannungsversorgung und elektrische Analyse ($f = 13.56$ MHz)	56
3.3.2. Temperaturmessung	59
3.3.3. Spannungsversorgung und elektrische Analyse ($f = \text{variabel}$)	60
3.4. Beschichtungs- und Sterilisationsexperiment	61
3.5. Spektroskopische Untersuchungen	66
3.5.1. Optische Emissionspektroskopie	66
3.5.2. Aufbau zur zeitlich hochauflösenden Emissionspektroskopie am vergrößerten Entladungsspalt	69
3.5.3. Aufbau zur zeitlich hochauflösenden laserinduzierten Emissionspektroskopie schichtbildender bzw. mikroizider Spezies	70
3.6. Massenspektrometrische Online-Produktanalyse des Beschichtungs-experimentes	79
4. Charakterisierung der MSE Plasmaquelle	82
4.1. Experimente bei einer Anregungsfrequenz von $f = 13.56$ MHz	82
4.1.1. Strom-Spannungscharakteristika des MSE Plasmas bei Atmosphärendruck	82
4.1.2. Leistungsabhängige 2D-Beobachtung der vergrößerten Mikroentladung bei Atmosphärendruck in Helium und Argon	84
4.1.3. Zeitaufgelöste 2D-Beobachtung (3D) der vergrößerten Mikroentladung bei Atmosphärendruck in Helium und Argon	90

4.1.4.	Leistungsabhängige und zeitaufgelöste optische Emissionsspektroskopie der Edelgase Helium, Neon und Argon am vergrößerten Entladungsspalt bei Atmosphärendruck	93
4.1.5.	Realisation der Experimente zur zeitlich hochauflösenden laserinduzierten Emissionsspektroskopie schichtbildender bzw. keimtötender Spezies.....	104
4.2.	Analyse der Zündbedingungen bei variablen Anregungsfrequenzen	117
5.	Anwendungen der MSE Plasmaquelle	124
5.1.	Sterilisation	124
5.1.1.	Grundlagen	124
5.1.2.	Mikroorganismen	125
5.1.3.	Ergebnisse	128
5.2.	Beschichtung	134
6.	Zusammenfassung und Ausblick	143
7.	Anhang	I
8.	Danksagung	I
9.	Referenzen	I

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Schematischer Aufbau eines mikrostrukturierten Elektrodensystems (MSE). Die Elektroden bilden einen kammähnlich ineinandergreifenden Kondensator auf einem isolierenden Material mit den charakteristischen Parametern Elektrodenabstand, -breite und -höhe.	5
Abbildung 2.1: Spannungs-Strom-Charakteristik einer DC-Gleichspannungsentladung bei Drücken bis 100 mbar. Auftragung der Entladungsspannung (Voltage) gegen den Stromfluss I zwischen den Kondensatorplatten (Current).	13
Abbildung 2.2: Charakt. Verlauf von α/E gegen E/p in doppelt logarithmischer Auftragung. ³⁵	15
Abbildung 2.3: REM Aufnahme und schematische Darstellung eines MSE-Lochs. ⁴¹	20
Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer DC-Glimmentladung und der Verlauf wichtiger Größen. ³⁵	22
Abbildung 2.5: Elektronendichte für verschiedene Plasmen in Abhängigkeit der Elektronentemperatur. Eingezeichnet sind ebenso die Debye-Längen. ³⁵	25
Abbildung 2.6: Experimentelle DC Paschen-Kurven für verschiedene Gase. ³⁷	27
Abbildung 2.7: Graphische Darstellung des Elektrodenabstands d in Abhängigkeit vom Druck p gemäß des für Glimmentladungen gültigen Ähnlichkeitsgesetzes: $p \cdot d = \text{konstant}$. ¹⁹	29
Abbildung 2.8: Induktiver und Ohmscher Fall eines Hochfrequenzplasmas. Induktiver Fall: Feldstärke E in Phase mit Beschleunigung a ; Geschwindigkeit v um 90° phasenverschoben; Schwingungsamplitude z . Ohmscher Fall: Geschwindigkeit und Schwingungsamplitude mit Reibungsdämpfung v_C . Im Graph ist der reine ohmsche Fall dargestellt: Die Stromdichte j ist in Phase mit dem Feld E	33
Abbildung 2.9: Hochfrequenzentladung im MSE-System: a) Schaltbild b) Zeigerdiagramm. .	35
Abbildung 2.10: Darstellung der relativen Energie der ersten 28 angeregten Zustände des NO-Moleküls, der untersuchte Übergang ist gekennzeichnet (Pfeil).....	44
Abbildung 2.11: UV-Spektrum des NO-Moleküls, untersucht wird der 0,0-Übergang der γ -Bande bei 226 nm (Pfeil).	45
Abbildung 2.12: LIF-Base Simulation der γ -Bande. (298 K). $^2\Pi_{3/2}$ und $^2\Pi_{1/2}$ -Subbande sind dargestellt.	49
Abbildung 3.1: Geometrie des Elektrodenspaltes (Dimensionen in μm).	50
Abbildung 3.2: Herstellungsprozess des mikrostrukturierten Elektrodensystems (MSE) am IMT. ³¹	51
Abbildung 3.3: Experimenteller Aufbau Testkammer I mit Gasversorgung: MFC (Mass Flow Controller) Gasflussregler, MKS 647B Mehrkanalbetriebsgerät zur Steuerung der MFC, MKS 250E Kontroll- und Steuereinheit für automatisches Ventil MKS 248A, EXC 120 Antriebselektronik für Turbopumpe, TPG 300 Anzeige-/Steuergerät für Druckmessröhren.	52
Abbildung 3.4: Versuchskammer zur elektrischen Charakterisierung der MSE. – Blick von oben in die Testkammer I. 1 MSE, 2 Halterung und Kühlkörper aus Messing, 3 Thermoelement, 4 Keramikhülse, 5 Messingklemme, 6 Stahlfeder, 7 Quarzfenster für emissionsspektroskopische Untersuchungen oder sonstiger optischer Analyse, 8 Modul aus Aluminium, 9 Testkammer.	55

Abbildung 3.5: Hochfrequenzspannungsversorgung, elektrische Analyse und Temperaturmessung. Al Alumel, Ch Chromel, RT Raumtemperatur (Referenz).	56
Abbildung 3.6: Variable Radiofrequenzspannungsversorgung und elektrische Analyse.	60
Abbildung 3.7: Beschichtungs- bzw. Sterilisationsaufbau.	62
Abbildung 3.8: Lichtmikroskopansicht der Auszählung im Phasenkontrast.	65
Abbildung 3.9: Grundprinzip des experimentellen Aufbaus zur Optischen Emissionsspektroskopie.	67
Abbildung 3.10: Wellenlängenabhängige Quantenausbeute der ICCD-Kamera.	68
Abbildung 3.11: Aufbau zur zeitaufgelösten Beobachtung des 40-fach vergrößerten Entladungsspalt.	69
Abbildung 3.12: Vereinfachte schematische Darstellung (ohne Rotationsniveaus) eines Ausschnitts aus dem Termschema des Stickstoffmonoxids (NO). – Die Laseranregung erfolgt vom Schwingungsgrundzustand $v' = 0$ des elektronischen Grundzustandes $X^2\Pi$ in den Schwingungsgrundzustand ($v' = 0$) des ersten elektronisch angeregten Zustandes $A^2\Sigma$	70
Abbildung 3.13: Experimenteller Aufbau zur laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie.	71
Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der Messung. Anregungsvolumen des Lasers (blau) und Plasmazone (rot) sind vergrößert dargestellt.	72
Abbildung 3.15: Breite des Strahlprofils um den Brennpunkt für verschiedene Brennweiten. .	73
Abbildung 3.16: Vergleich von Fluoreszenzintensität und Plasmaleuchten. Wird nur ein kleiner Teil der Abklingkurve unmittelbar nach dem Laserschuss aufgenommen (gelber Bereich) kann die Plasmaemission wirkungsvoll unterdrückt werden.	74
Abbildung 3.17: Erreichbare Zeitauflösung. Dargestellt ist eine Periode der Plasmaanregungsfrequenz. Die durchgezogenen gelben Linien kennzeichnen die Pulsdauer des Lasers, die gestrichelten Linien die Unschärfe durch den Jitter.	75
Abbildung 3.18: Beispiel des Kamerabildes bei Aufnahme mit Plasma (100 mbar, 3% NO in He). Quadrat A liefert das LIF-Spektrum mit Plasma, B das Spektrum ohne Plasma. Alle mit C markierten Flächen sind ungenutzte Sensorfläche. Um eine gute Ortsauflösung zu erzielen müssen diese durch eine geeignete Abbildungsoptik minimiert werden.	77
Abbildung 3.19: Aufbau zur Online-Produktverfolgung mittels QMS.	79
Abbildung 4.1: Strom-Spannung Charakteristik eines Zündvorgangs in Ar bei 1000 mbar.	82
Abbildung 4.2: Strom-Spannung Charakteristik in Ar bei 1000 mbar bis zur Ausbildung eines thermischen Plasmas.	83
Abbildung 4.3: Leistungsabhängige 2D-Mikroentladung in Helium bei 1000 mbar. ICCD-Kamera-Aufnahmen des 40-fach vergrößerten Entladungsspalt bei verschiedenen eingekoppelten Leistungen.	86
Abbildung 4.4: Leistungsabhängige 2D-Mikroentladung in Argon bei 1000 mbar. ICCD-Kamera-Aufnahmen des 40-fach vergrößerten Entladungsspalt bei verschiedenen eingekoppelten Leistungen.	87
Abbildung 4.5: Auftragung der der Elektronendichte über die eingespeiste Generatorleistung aus Tabelle 4.1.	88
Abbildung 4.6: Zeitaufgelöste 2D-Mikroentladung in Helium bei 1000 mbar. ICCD-Kamera-Aufnahmen des 40-fach vergrößerten Entladungsspalt entlang der Radiofrequenzwelle.	90

Abbildung 4.7: Zeitaufgelöste 2D-Mikroentladung in Argon bei 1000 mbar. ICCD-Kamera-Aufnahmen des 40-fach vergrößerten Entladungsspalt entlang der Radiofrequenzwelle.	91
Abbildung 4.8: Termschema von Helium.	93
Abbildung 4.9: Leistungsabhängige Spektren der Mikroentladung in Helium bei 1000 mbar.	94
Abbildung 4.10: Termschema von Neon.	95
Abbildung 4.11: Leistungsabhängige Spektren der Mikroentladung in Neon bei 1000 mbar.	96
Abbildung 4.12: Termschema von Argon.	97
Abbildung 4.13: Leistungsabhängige Spektren der Mikroentladung in Argon bei 1000 mbar.	98
Abbildung 4.14: Zeitaufgelöste Mikroentladung in Helium bei 1000 mbar.	99
Abbildung 4.15: Zeitaufgelöste Mikroentladung in Argon bei 1000 mbar.	101
Abbildung 4.16: Einteilung der MSE-Plasmen in den Glimmentladungsbereich mit charakteristischer Elektronendichte und Elektronentemperatur.	103
Abbildung 4.17: Aufnahme eines kleinen Ausschnittes zur Bestimmung des Lasershifts. Das gemessene Spektrum wurde um +0.214 nm korrigiert.	105
Abbildung 4.18: Erste Aufnahme der $^2\Pi_{1/2}$ Subbande (100 mbar, 3 % NO in He). Die sehr schlechte Übereinstimmung mit der Simulation ist vermutlich auf eine zu große Schrittweite und Fehler im SHG zurückzuführen.	106
Abbildung 4.19: Teilausschnitt des in Abbildung 4.18 dargestellten Spektrums. Deutlich erkennbar die sehr schlechte Reproduktion der Peakhöhen.	107
Abbildung 4.20: Aufnahme eines Spektrums bei gezündetem Plasma.	108
Abbildung 4.21: Testausschnitt bei reduzierter NO-Konzentration (20 mbar, 1% NO in He). Es zeigt sich eine deutlich bessere Übereinstimmung mit der Simulation.	112
Abbildung 4.22: Aufnahme der $^2\Pi_{3/2}$ Subbande mit Plasma. 10 mbar, 1 % NO in He. Am linken Ende des Spektrums zeigt sich eine gute Übereinstimmung, die fehlenden Peaks am rechten Ende sind auf einen Messfehler zurückzuführen.	113
Abbildung 4.23: Mit den gemessenen elektrischen Feldstärken zum Zündzeitpunkt berechnete Oszillationsamplituden von N_2 -Ionen bei einem Elektrodenabstand von $d = 70 \mu m$	117
Abbildung 4.24: Mit den gemessenen elektrischen Feldstärken zum Zündzeitpunkt berechneten Oszillationsamplituden von Ar-Ionen bei einem Elektrodenabstand von $d = 70 \mu m$	118
Abbildung 4.25: Mit den gemessenen elektrischen Feldstärken zum Zündzeitpunkt berechneten Oszillationsamplituden von Ar-Ionen bei einem Elektrodenabstand von $d = 70 \mu m$	120
Abbildung 4.26: Mit den gemessenen elektrischen Feldstärken zum Zündzeitpunkt berechneten Oszillationsamplituden von Ar-Ionen bei einem Elektrodenabstand von $d = 70 \mu m$	121
Abbildung 4.27: Zusammenhang der experimentellen Zündspannung in Abhängigkeit der verwendeten Anregungsfrequenz in Ar bei 1000 mbar.	122
Abbildung 4.28: Zusammenhang der experimentellen Zündspannung in Abhängigkeit der verwendeten Anregungsfrequenz in N_2	123
Abbildung 5.1: Schema der Sporenbildung und des Aufbaus einer reifen Spore.	125
Abbildung 5.2: Abbildung: Nebenfruchtform des Pinselschimmels <i>Penicillium</i> (a) und des Gießkannenschimmels <i>Aspergillus</i> (b). ⁷⁵	126
Abbildung 5.3: Mechanismen der Sterilisation durch Plasmaeinwirkung.	128
Abbildung 5.4: Separater Einfluss der Sporenreduktion durch neutrale Radikale und UV-Strahlung im Vergleich zur Plasmabehandlung. ⁷⁷	129

Abbildung 5.5: Wachstum von 10^6 unbehandelten <i>B.cereus</i> -Sporen gegenüber 10^6 Sporen, die einer Plasmasterilisation unter Atmosphärendruck in Helium und 1% Sauerstoff mit einem Substratbias von 900 Vpp ausgesetzt wurden.	130
Abbildung 5.6: Wachstum von 10^6 unbehandelten <i>A. niger</i> -Sporen gegenüber 10^6 Sporen, die einer Plasmasterilisation in Argon und 1% Sauerstoff bei 1000 mbar mit einem Substratbias von 900 Vpp ausgesetzt wurden.....	131
Abbildung 5.7: Wachstum von 10^6 unbehandelten <i>A.niger</i> -Sporen gegenüber 10^6 Sporen, die einer Plasmasterilisation unter Atmosphärendruck in Argon und 1% Sauerstoff ohne - und mit Verwendung eines Substratbias von 900 Vpp ausgesetzt wurden.	132
Abbildung 5.8: Leistungsabhängige Erwärmung der MSE in Argon bei 1000 mbar.	133
Abbildung 5.9: Strukturformel von Tetraethoxysilan.	134
Abbildung 5.10: Optische Schichtbilder auf PS durch N_2 - bzw. Ar-Entladungen bei 300 mbar bzw. 100 mbar abgeschieden.	135
Abbildung 5.11: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM) eines beschichteten und unbeschichteten PET-Substrates.	135
Abbildung 5.12: Schema einer <u>G</u> razing <u>A</u> ngle <u>R</u> eflectance (GAR) Unit zur Aufnahme von IR-Spektren abgeschiedener Schichten auf Substraten.	136
Abbildung 5.13: FT-IR-Negativergebnis der Beschichtung auf PS mit SiO_x in einer He/Sauerstoff/TEOS (li.) - bzw. einer Ne/Sauerstoff/TEOS-Entladung (re.) anhand der charakteristischen Si-O-Si-Resonanzschwingung bei 1150 cm^{-1}	138
Abbildung 5.14: Druck- und substratspezifische Abscheidung von SiO_x in einer Argon/Sauerstoff/TEOS Entladung anhand der charakteristischen Si-O-Si-Resonanzschwingung bei 1100 cm^{-1}	139
Abbildung 5.15: Druck- und substratspezifische Abscheidung von SiO_x in einer N_2 /Sauerstoff/TEOS Entladung anhand der charakteristischen Si-O-Si-Resonanzschwingung bei 1100 cm^{-1}	140
Abbildung 5.16: Ergebnisse der massenspektrometrischen Onlineproduktanalyse bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken. Die angegebenen Massen wiesen als einzige Spezies eine plasmagestützte Aufbaureaktion auf.....	141
Abbildung 5.17: Ergebnis eines 3-D Scans eines Profilometers (Tencor P10) in einem geätzten Graben der SiO_x -Schicht.	142
Abbildung 6.1: Struktur der untersuchten Kunststoffe.....	145
Abbildung 6.2: MSE-Plasmaquelle mit einer Gaszufuhr durch die Elektrodenpalte.....	148

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1.1: Vergleich zwischen thermischer - und nicht-thermischer Plasmachemie.</i>	3
<i>Tabelle 2.1: Mittlere thermische Geschwindigkeiten von Elektronen und Argon-Atomen.</i>	11
<i>Tabelle 2.2: Übersicht über die im Spektrum zu erwartenden Zweige.</i>	48
<i>Tabelle 3.1: Verwendete Gase. Hersteller: Westfalen AG, Münster.</i>	54
<i>Tabelle 3.2: Prozessparameter der durchgeführten Beschichtungsexperimente.</i>	63
<i>Tabelle 3.3: Nährmedium zur Kultivierung von Bacillus cereus Sporen.</i>	64
<i>Tabelle 3.4: Nährmedium zur Kultivierung von Aspergillus niger-Sporen.</i>	64
<i>Tabelle 3.5: Fit-Werte.</i>	68
<i>Tabelle 4.1: Parameter zur Bestimmung der Elektronentemperatur aus der errechneten Elektronendichte und den experimentellen λ_D-Werten aus Abbildung 4.3 und Abbildung 4.4.</i>	85
<i>Tabelle 4.2: Zusammenfassung wichtiger Plasmaparamter.</i>	100
<i>Tabelle 4.3: Abgeschätzte Größen.</i>	111
<i>Tabelle 4.4: In-situ beobachtbare Intermediate im H_2-N_2-O_2-System. Ausgewählter Übergang und Wellenlänge des Bandenkopfes. Für die Wellenlängen unterhalb 340 nm ist ein Frequenzverdoppler erforderlich.</i>	115
<i>Tabelle 4.5: Konstanten der gefitteten Zündkurven in Ar und N_2.</i>	122
<i>Tabelle 5.1: Dissoziationsenergien der Fragmentierungsreaktionen von TEOS.</i>	134
<i>Tabelle 5.2: Zugeordnete Fragmente und Muttermoleküle der im Beschichtungsexperiment detektierten und durch die Plasmaeinwirkung aufgebauten Spezies.</i>	141

Abkürzungen

AC	Wechselstrom oder Wechselspannung (Alternating Current)
BBO	β -Bariumborat-Kristall (β -BaB ₂ O ₄)
BIAS	Beschleunigungsspannung
CCD	Bildsensor (charge-coupled device)
CVD	Chemical vapor deposition
DBD	dielektrisch behinderte Entladung (dielectric barrier discharge)
DC	Gleichstrom oder Gleichspannung (direct current)
DLC	diamantähnlicher Kohlenstoff (diamon-like carbon)
DNS	Desoxyribonukleinsäure (DNA = -acid)
FWHM	Halbwertsbreite (full width half maximum)
GAR	Graising angle reflectance
HF	Hochfrequenz (high frequency), RF = Radiofrequenz
ICCD	verstärktes (intensified) CCD
IR	Infrarot
IMT	Institut für Mikrotechnik
ISM	Für Industrie, Wissenschaft und Medizin freigegebene Hochfrequenzen
KF	Kleinflansch
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz (laser induced fluorescence)
MCP	Multikanalplatte (Multi channel plate)
MFC	Massenflußregler (mass flow controller)
MID	Betriebsmodus "multiple ion detection" im Quadrupolmassenspektrometer
MO	Molekülorbital
MSE	Mikrostrukturiertes Elektrodensystem
NO	Stickstoffmonoxid
OES	Optische Emissionsspektroskopie
PACVD	Plasmas assisted chemical vapor deposition
PECVD	Plasma enhanced chemical vapor deposition
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVD	Physical vapor deposition
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
RF	Radiofrequenz (13.56 MHz)
RMS	root mean square
SCCM	Kubikzentimeter (Standardbedingungen) pro Minute
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SHG	Verdopplungseinheit (Second Harmonic generation)
SU8	Fotolack (Lithographie)
TEOS	Tetraethoxysilan
u	Atomgewichtseinheit $1\text{ u} = N_A^{-1}\text{ g}$
U-I	Spannung-Strom
UV	Ultraviolett (200 nm - 400 nm)
UV-VIS	Absorptionsspektroskopie im sichtbaren und ultravioletten Bereich (200 nm - 800 nm)
VUV	Vakuum Ultraviolett (<200 nm)

1. Einleitung

1.1. Vorwort

Der Plasmatechnik wird laut einer im Auftrag des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) durchgeführten Evaluierung des Instituts für Angewandte Wirtschaftsforschung als Schlüsseltechnologie ein ausgesprochener Querschnittscharakter für viele Branchen bestätigt¹. Die wesentliche Bedeutung der vielfachen Anwendungsbereiche der Plasmatechnik für die Prozess- und Verfahrenstechnik ist in fast allen industriellen Bereichen sichtbar. Als Auswahl dieser Anwendungen seien die Veredelung technischer Oberflächen aus Kunststoffen und Metallen, die Reinigung von Gasen und Oberflächen, die Lichterzeugung, die Schaltung hoher Ströme in der Energiewirtschaft oder die Entkeimung von Verpackungen genannt.

Durch die Plasmatechnik wird neben der Steigerung der Interdisziplinarität zwischen den Wissenschaftsbereichen (Physik, Chemie und Biologie) und den verschiedenen Anwendungsfeldern (Maschinenbau, Kunststofftechnik, Optik und Medizin) eine Hebelwirkung zwischen Forschung und Wirtschaft an vielen Beispielen erzielt. Ein breiterer Einsatz von Sensoren im Automobil konnte durch die Entwicklung geeigneter Plasmaätzverfahren ermöglicht werden, während extrem harte DLC-Schichten durch geeignete Plasmabeschichtungsverfahren umweltverträglich gegenüber der Galvanotechnik erzeugt werden konnten. An diesem Beispiel konnte die Plasmatechnik weiterhin als Schlüsseltechnologie zu fortschrittlichen Weiterentwicklungen in der Automobilbaubranche mit ihren enormen Verschleißanforderungen beitragen.

Die wirtschaftliche Bedeutung der Plasmatechnik lässt sich mit dem Stand des Jahres 2004 anhand der Beschäftigungszahlen erfassen. 25.000 Arbeitnehmer entfallen auf den Bereich Plasmalicht- und Strahlungsquellen. Der Bau oder der Betrieb von Anlagen, die plasmatechnische Prozesse nutzen, beschäftigt in Deutschland 45.000 - 60.000 Menschen. Insgesamt bietet die Plasmatechnik 6% - 7% der Arbeitsplätze (350.000 - 500.000 Menschen) im verarbeitenden Gewerbe dadurch, dass Produkte gekauft werden, die vor- oder nachgeschaltet eine Plasmabehandlung in ihrem Produktionsprozess integriert haben.¹

Die Plasmaentkeimung und -beschichtung von Verpackungsmaterialien mit diffusionshemmenden Schichten sehen Anlagenbauer als Möglichkeit, damit Innovationen auf den Markt zu bringen, die sie in direkter Folge mit neuen Beschäftigungserwartungen verknüpfen. Außerdem würde längerfristig im medizinischen Bereich angesichts der Probleme mit herkömmlichen Verfahren ein wichtiger Fortschritt erzielt. Eine zweifache Bedeutung kommt dabei in diesem Zusammenhang der Einsetzbarkeit von Plasmen bei Atmosphärendruck zu. Zum einen lassen sich damit neue Anwendungsgebiete für die Plasmatechnik erschließen und zum anderen wird ein Übergang von den bisher überwiegend angewandten Niederdruckplasmen zu den Normaldruckplasmen in einigen Fällen ermöglicht. Hierbei sei vor allem die Polymeroberflächenbehandlung genannt, wie sie bereits jetzt zum Aktivieren, Funktionalisieren, Ätzen, Nitrieren, etc. genutzt wird. Damit werden Anwendungen mit Nanocomposites, Biosensorik, Biochips, DNA-Chips, biokompatiblen Oberflächen, Smart Polymer-Surfaces, Plasmapolymere mit hochdichter Monofunktionalität, Korrosionsschutzschichten, etc. erst ermöglicht.

Man unterscheidet Plasmen traditionell in thermische und nicht-thermische Plasmen. In thermischen Plasmen befinden sich alle Spezies untereinander im thermischen Gleichgewicht (siehe Kapitel 2.1). Bogenentladungen als Beispiel entstehen bei sehr hohen Zündspannungen durch thermische Emission von Elektronen, die ihrerseits zur Ladungsträgerbildung durch Stoßionisation beitragen. Die Bogenentladung zeichnet sich nach der Zündung durch kleine Brennspannungen um 10 V - 50 V und sehr hohe Stromdichten von $400 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ - $5000 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ aus. Anwendungen findet man in der Lichttechnik durch die hohe Strahlungsintensität des Lichtbogens, in der Metallindustrie als leistungsstarke Plasmabrenner, in der chemischen Industrie bei der Acetylsynthese sowie in der Elektrotechnik bei der Gleichstromunterbrechung oder bei Überspannungsableitern. Mit Bogenentladungen können sehr hohe Temperaturen erzeugt werden (ca. 4700 K an den Kohle-Elektroden und ca. 7000 K im Bogen). Bei sehr hohen Stromdichten kann sogar eine Temperatur von bis zu 50 000 K erreicht werden, die die Oberflächentemperatur unserer Sonne von ca. 6000 K weit übersteigt. Bereits 1815 wurden Bogenentladungen zum Schmelzen verwendet. Sie ermöglichen hohe Leistungseinträge und den Einsatz bei Atmosphärendruck. Allerdings schränken zahlreiche Nachteile wie niedrige Selektivität, sehr hohe Gastemperaturen, Elektrodenalterungsprobleme und geringe Energieeffizienz die thermischen Plasmen für viele anspruchsvollere Anwendungen ein.

Nicht-thermische Plasmen entstehen, wenn die Energie gezielt einer einzelnen Komponente zugeführt wird, also den Ionen oder den Elektronen (siehe Kapitel 2.1). Sie bestehen meist aus hochenergetischen Elektronen im Bereich einiger eV (einige 10 000 K), während die Ionen weit darunter liegen und die Neutralatome oder -moleküle annähernd Raumtemperatur beibehalten. Im Gegensatz zu thermischen Plasmen bieten nicht-thermische Plasmen eine hohe Selektivität der angeregten Spezies und damit eine hohe Effizienz in chemischer Synthese, Beschichtung und Oberflächenveränderung. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammen- und Gegenüberstellung wichtiger Einzelheiten der beiden Plasmachemie-Arten, der thermischen und der nicht-thermischen Plasmachemie. Als historisches Beispiel der Anwendung eines nicht-thermischen Plasmas in Form einer homogenen Gasphasenreaktion sei die im Jahre 1857 von Werner von Siemens erfundene Ozonsynthese aus Sauerstoff in einer Koronaent-

Tabelle 1.1: Vergleich zwischen thermischer - und nicht-thermischer Plasmachemie.

	thermische Plasmachemie	nicht thermische Plasmachemie
Art des Plasmas	isotherm, Gleichgewichtsplasma	nicht isotherm, Nichtgleichgewichtsplasma
Gasdruck	Normaldruck	Niederdruck
Entladung	Bogen, HF, Funken	Glimm, Korona, HF
typ. Reaktorleistung	1 kW ... < 1 MW	1 W ... 1 kW
Stoffumsatz	groß	gering
Gas-, Iontemperatur	1000 K ... 20000 K	300 K ... 1000 K
Elektronentemperatur	1000 K ... 20000 K	10000 K ... 100000 K
Elektronenenergie	0.1 eV ... 2 eV	1 eV ... 10 eV
Aktivierung	thermisch; Atom-/Molekül- stöße; geringe Aktivierungsenergie	nicht thermisch; Elektronenstöße; hohe Aktivierungsenergie
Reaktionen	einfache Reaktionen „Quenching“ nötig	komplizierte Reaktionen
Anwendungen	Zerfallsreaktionen	Aufbaureaktionen

ladung genannt. Dieser Entladungstyp, der als büschelförmige Spitzenentladung bezeichnet werden kann, ist dadurch gekennzeichnet, dass sehr unterschiedliche Elektrodengeometrien verwendet werden, die je nach Polung die Eigenschaften der Entladung wesentlich

mitbestimmen.² Doch selbst in dieser historischen Anwendung sind die chemischen Abläufe bislang noch nicht voll geklärt, da beispielsweise der für die Reaktion aufzuwendende Energiebetrag noch um ein Vielfaches höher liegt als der theoretisch notwendige.³

Die Plasmabeschichtung als Beispiel einer heterogenen Reaktion mit der Oberfläche eines Feststoffes als Reaktionspartner kann als „physical vapour deposition“ (PVD), als „chemical vapour deposition“ (CVD) oder als „plasma enhanced chemical vapor deposition“ (PECVD) bezeichnet werden. Plasmatypische Erscheinungen wie An- und Abregung, Ionisierung und Rekombination führen als physikalische und chemische Plasmaphasenreaktionen im Reaktionsraum nachfolgend zu Strukturänderungen auf den zu beschichtenden Oberflächen. Die Verwendung nicht-thermischer Plasmen bietet dabei den Vorteil, bei wesentlich tieferen Temperaturen arbeiten zu können, und somit auch temperaturempfindliche Substrate zu beschichten. Die Größenordnung der Elektronenenergien im Bereich einiger Elektronenvolt deckt dabei einen breiten Bereich der erforderlichen Aktivierungsenergien zur Synthese ab. Die Elektronen initiieren somit die Reaktion, während die kalten Ionen und das kalte Gas keinen thermischen Zerfall der gewonnenen Produkte verursachen, wie es in thermischen Plasmen der Fall wäre.

Die Anwendung nicht-thermischer Plasmen kann also grundlegend in zwei Kategorien unterteilt werden: Einen Einsatz bei homogenen Gasphasenreaktionen und einen Einsatz bei heterogenen Reaktionen mit der Oberfläche eines Feststoffes als Reaktionspartner. Darin unterscheidet man wiederum plasmainduziertes Ätzen oder „plasma-induced etching“, Beschichtung und allgemeine Oberflächenveränderungen durch eine plasmagestützte Behandlung des Oberflächenmaterials, um beispielsweise eine Zu- oder Abnahme der Oberflächenspannung beziehungsweise der Benetzbarkeit zu erreichen. Die bereits oben genannten Termini, die den Beschichtungsvorgang näher beschreiben sollen, reichen von PVD (physical vapor deposition), wobei es sich um eine physikalische Gasphasenabscheidung handelt, bei der das abzuscheidende Material zunächst in fester Form als Target vorliegt (Sputtern, siehe Kapitel 3.1), gegenüber der CVD-Methode (chemical vapor deposition) bei der das abzuscheidende Material, als so genannter Precursor, gas- oder aerosolförmig im Beschichtungsreaktor zur Reaktion gebracht wird bis zur in dieser Arbeit angewandten Methode der „plasma enhanced chemical vapor deposition“ (PECVD) oder „plasma assisted chemical vapor deposition“ (PACVD) als Sonderform der CVD-Methode, bei der der Prozess durch ein Plasma unterstützt wird.

Der Nachteil vieler nicht-thermischer Plasmaanwendungen besteht im Gebrauch von Vakuumanlagen, deren hohe Anschaffungs- und Instandhaltungskosten und deren anspruchsvolle Integration in eine industrielle Prozessführung. Der Einsatz im Niederdruckbereich sichert wiederum geringe Zündspannungen, stabile Prozessführung, Elektronentemperaturen im erforderlichen Energiebereich bei Raumtemperatur, hohe Konzentrationen von Ionen und Radikalen durch eine homogene Glimmentladung über ein großes Reaktionsvolumen und somit reproduzierbare Mechanismen beim Ätzen oder Beschichten mit gleichmäßiger Produktqualität. Bei Plasmaquellen, die unter Atmosphärendruckbedingungen betrieben werden können, entfällt hingegen die kostenintensive Vakuumtechnologie. Atmosphärendruckplasmen stehen daher laut nationaler wie internationaler Experten im Fokus zukünftiger volkswirt-

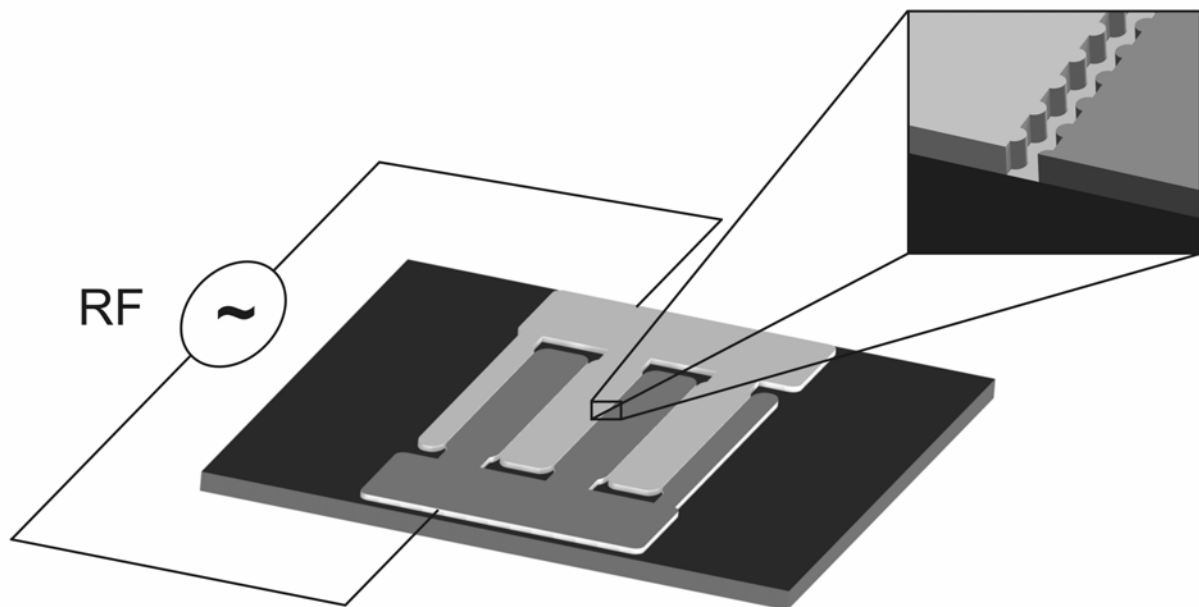


Abbildung 1.1: Schematischer Aufbau eines mikrostrukturierten Elektrodensystems (MSE). Die Elektroden bilden einen kammförmig ineinandergreifenden Kondensator auf einem isolierenden Material mit den charakteristischen Parametern Elektrodenabstand, -breite und -höhe.

schaftlicher und wissenschaftlicher Erschließung. Das Problem, ein stabiles und homogenes nicht thermisches Plasma bei Atmosphärendruck zu zünden und aufrecht zu erhalten, wurde in den letzten 15 Jahren durch viele Lösungsansätze erforscht. Massines et al.,^{4,5} Okazaki et al.,^{6,7} Trunec et al.⁸ und Roth et al.⁹ haben dabei erfolgreich an dielektrisch behinderten Entladungen (DBD) gearbeitet, während sich Selwyn et al.^{10,11,12} mit einem bei Radiofrequenz betriebenen Plasmajet beschäftigt haben, der ebenso ein stabiles und homogenes Plasma erzeugt. Ein weiterer Lösungsansatz basiert auf dem Paschengesetz, wobei die Elektrodendimensionen in den μm -Bereich herunterskaliert werden, um mit möglichst niedrigen Spannungen im Paschen

minimum des jeweiligen Gases Entladungen bei Atmosphärendruck zu zünden. Schoenbach et al.,^{13,14} Schmidt-Böcking et al.¹⁵ und Eden et al.^{16,17} nutzen dabei Mikrohohlkathoden zur Zündung einer Glimmentladung bei Atmosphärendruck, während unsere Forschungsgruppe in diesem Zusammenhang mit mikrostrukturierten Elektrodensystemen (MSE) ihren Beitrag, alternative Atmosphärendruckplasmaquellen zu erforschen, leistet (siehe *Abbildung 1.1*). MSE bestehen aus mikrotechnisch gefertigten planaren sowie parallel angeordneten Elektroden auf einem isolierenden Material.^{18,23} Der Elektrodenabstand d ist im μm -Bereich so gewählt, dass bereits bei moderaten hochfrequenten Wechselspannungen (13.56 MHz) ausreichend hohe Feldstärken generiert werden, um eine Glimmentladung bei Atmosphärendruck zu zünden (siehe Kapitel 2.3). Die mikrostrukturierten Elektrodensysteme sind vielseitig anwendbare nicht-thermische Plasmaquellen. Die Anwendbarkeit wurde am Beispiel der Abgasnachbehandlung bereits beim erfolgreichen Abbau von NO nachgewiesen.¹⁹⁻²¹ Im Jahre 1997 einigten sich 141 Länder, dem Kyoto-Protokoll folgend, die Emission von Treibhausgasen (CO_2 , CH_4 , N_2O , HFCs, PFCs, und SF_6) zu reduzieren.²⁴ Voll- und teilweise fluorierte Fluorkohlenwasserstoffe wie CF_4 und CHF_3 haben durch ihre thermodynamische Stabilität eine lange Lebensdauer in der Atmosphäre, absorbieren wirkungsvoll infrarote Strahlung und tragen somit zur Erderwärmung bei. Ein sehr wirkungsvoller Abbau dieser Gase, die in der wachsenden Halbleiterindustrie intensiv genutzt und ausgestoßen werden, konnte mit den in einem Multireaktor integrierten MSE bis in hohe Druckbereiche erzielt werden.^{19,21,25,26,27,28,29,30} Abgasnachbehandlungssysteme, die bei Atmosphärendruck betrieben werden können, sind dabei gegenüber den Alternativen im Niederdruckbetrieb im Vorteil, da die Abgasnachbehandlung am Ende einer industriellen Produktionsstraße weitaus ökonomischer betrieben werden kann, wenn keine zusätzlichen Vakuumsysteme nötig sind.³¹ In der bisherigen Praxis mit herkömmlichen Nachverbrennungsmethoden sind nur unzureichende Abbauraten erzielt worden und ein großer Anteil der Treibhausgase dringt trotz Nachbehandlung in die Atmosphäre.²⁵ Zudem zeigen neuste Studien, dass die atmosphärischen Konzentrationen von CF_4 und CHF_3 um 1.3 % bzw. 5 % pro Jahr ansteigen.³²

Ein weiterer Anwendungsbereich der nicht-thermischen Plasmaquelle wurde mit der Beschichtung von diamantähnlichen (DLC) Schichten auf verschiedenen Substraten und der Oberflächenmodifikation von Polymersubstraten zur Erhöhung der Benetzbarkeit erfolgreich im Niederdruckbereich begonnen.²¹⁻²³ Die Untersuchung des Anwendungsbereiches Oberflächenbeschichtung und -modifikation wurde um die Sterilisation thermo- und UV-resistenter

Referenzsporen auf Polymeren, die in der Lebensmittelindustrie Verwendung finden, ausgeweitet. Ebenso wurden auf diesen Substraten weitere Beschichtungsexperimente bis zu Atmosphärendruck durchgeführt, wobei SiO_2 -Schichten als Diffusionsbarriere, dem Sterilisationsexperiment nachgeschaltet, aufgebracht wurden.

1.2. Thema der Dissertation

Mikrostrukturierte Elektrodensysteme sind geeignete nicht-thermische Plasmaquellen, um bei Atmosphärendruck zu arbeiten. Das Thema dieser Dissertation ist es zu demonstrieren, wie die MSE von einer nach dem Paschen-Gesetz (siehe Kapitel 2.3) optimierten Plasmaquelle zu einer Anwendung im Atmosphärendruckbereich unter Ausnutzung der jeweils optimalen Entladungsbedingungen in verschiedenen Gasen weiterentwickelt werden kann. Außerdem kann die Anwendbarkeit der Plasmaquelle durch die Ergebnisse der Charakterisierungsexperimente ausgeweitet werden, nachdem mit einer Erhöhung der verwendeten Radiofrequenz die Plasmaquelle bis zu Atmosphärendruck in Stickstoff stabil und mit einer verbesserten Homogenität der Entladung gezündet werden konnte. Ein Gegenstand der Entwicklungsarbeit war es anhand der Anwendungen zu demonstrieren, dass es möglich ist, mit dieser Plasmaquelle selbst resistente Referenzsporen für verschiedene Sterilisationsmethoden durch die Plasmaeinwirkung zu deaktivieren. Weiterhin sollte die Möglichkeit untersucht werden, bis zu Atmosphärendruck Beschichtungsexperimente zu realisieren. Die Charakterisierung des MSE-Plasmas als Unterpunkt der Aufgabenstellung spielte dabei stets eine wichtige Rolle, um Plasmaparameter zu optimieren. Es wurden im Rahmen dieser Charakterisierungsexperimente die Zündungsparameter bestimmt, um den Fortschritt der Optimierung anhand des minimalen Leistungseintrages zur Zündung abzubilden, Strom-Spannungskurven wurden aufgenommen, um den Betrieb im Glimmentladungsbereich sicherzustellen und optische Emissionsspektroskopie des Plasmas im UV-VIS-Bereich, zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie des vergrößerten Entladungsspalt, Temperaturmessungen der Plasmaquelle im Betrieb und massenspektrometrische Online-Produktanalysen wurden durchgeführt, um möglichst lückenlose Informationen zu erhalten und Wirkmechanismen der Anwendungen vorherzusagen. Um darüber hinaus künftig mit Hilfe laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) die Generation schichtbildender- oder evtl. keimtötender Spezies im Plasma dreidimensional und zeitaufgelöst (vierdimensional) verfolgen zu können, wurde ein weiterer Versuchsstand zur Plasmaanalyse konzipiert, realisiert sowie die Funktionsfähigkeit demonstriert.

Im Ergebnis führten diese Experimente zu einer Identifizierung und Optimierung relevanter Parameter wie zum Beispiel der Plasmaleistung, dem Substratabstand, der Gaszusammensetzung etc., um einen optimalen Betrieb für jede mögliche Anwendung zu erzielen. Die Dissertation beruht neben vier Publikationen, dessen Ergebnisse in den Kapiteln 4 und 5 vorgestellt und behandelt werden und sich neben der Charakterisierung der MSE-Plasmaquelle ebenso mit den Ergebnissen der Anwendungen beschäftigen, auch auf unveröffentlichten Ergebnissen der Charakterisierung und weiteren Untersuchungen zur Anwendbarkeitssteigerung. In Kapitel 2 (Theoretische Grundlagen) werden die wichtigsten Parameter erklärt, um die Ergebnisse und die Diskussion in Kapitel 4 nachzuvollziehen. Hervorgehoben werden sollen dabei die Zündungsmechanismen unter den gegebenen Bedingungen (Generatorfrequenz, Druck, Elektrodenabstand, Gassorte). In Kapitel 3 wird das Experiment der elektrischen sowie thermischen Charakterisierung des MSE-Plasmas vorgestellt. Ebenso werden die spektroskopische Charakterisierung des Plasmas sowie die Produktanalyse erläutert. Aus Kapitel 4 sind die Publikationen:

C. Schrader, L. Baars-Hibbe, K.-H. Gericke, E. M. van Veldhuizen, N. Lucas, P. Sichler, S. Büttgenbach, „Micro-structured electrode arrays: glow discharges in Ar and N₂ at atmospheric pressure using a variable radio frequency generator”, *Vacuum* **2006**, 80, 1144-1148.

C. Schrader, L. Baars-Hibbe, E. M. van Veldhuizen, W. W. Stoffels, N. Lucas, P. Sichler, K.-H. Gericke, S. Büttgenbach, “Micro-structured electrode arrays: glow discharges in Ar at atmospheric pressure using a variable radio frequency generator”, *Proceed. of the Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG XXVII)*, Eindhoven **2005**, 6, 49.

mit dem Thema der elektrischen Charakterisierung der Plasmaquelle hervorgegangen. Das MSE-Plasma wurde in den Gasen Argon und Stickstoff in Hinblick auf den dominierenden Zündungsmechanismus bei variablen Anregungsfrequenzen charakterisiert und optimiert. Die Ergebnisse wurden anhand der Zündungsparameter vorgestellt und diskutiert.

Kapitel 5 beschreibt die untersuchten Anwendungen der MSE Plasmaquelle. Aus diesen Untersuchungen sind folgende Publikationen hervorgegangen:

C. Schrader, P. Sichler, L. Baars-Hibbe, N. Lucas, A. Schenk, S. Draeger, K.-H. Gericke, S. Büttgenbach, „Micro-structured electrode arrays; plasma based sterilisation and coating over a wide pressure range“, *Surface and Coatings Technology* **2005**, 200 / 1-4, 655-659.

N. Lucas, P. Sichler, C. Schrader, A. Schenk, L. Baars-Hibbe, S. Büttgenbach, K.-H. Gericke, „Micro-structured electrode arrays for thin film deposition“, *Surface Engineering in Materials Science III*, **2005**, 335-343.

C. Schrader, P. Sichler, T. Cordes, L. Baars-Hibbe, S. Draeger, S. Büttgenbach, K.-H. Gericke, „Applications of MSE arrays at atmospheric pressure: non thermal plasmas as sterilisation and coating technique“, *Proc. of CHEMREACTOR-16*, Berlin **2003**.

In Kapitel 6 werden alle Ergebnisse zusammengefasst und im Hinblick auf eine weitere Anwendbarkeitssteigerung diskutiert. Anhand der daraus gezogenen Schlüsse ist es Gegenstand des Ausblickes, den Plasmabetrieb auch bei Atmosphärendruck in Umgebungsluft zu gewährleisten.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Grundlegende Begriffe zur Charakterisierung von Plasmen

Plasmen sind zunächst nach der Definition der Physik ein makroskopisches Vielteilchensystem, das insgesamt elektrisch neutral ist, aber so viele freie elektrische Ladungen enthält, dass deren elektromagnetische Wechselwirkung untereinander oder mit äußeren elektromagnetischen Feldern die Systemeigenschaften wesentlich bestimmt. Diese Definition erfasst vor allem ionisierte Gase, auf die der Begriff gewöhnlich angewandt und häufig beschränkt wird. Der Plasmabegriff und Methoden der Plasmaphysik können jedoch ebenso auf Elektrolytlösungen, metallische Leiter und Halbleiter angewandt werden.³³

Wenn einem aus Neutralteilchen bestehenden Gas soviel Energie zugeführt wird, dass dieses teilweise oder vollständig ionisiert wird, dann wird dieses Gas in den vierten Aggregatzustand, den Plasmazustand, überführt. Ein Plasma ist also ein gasförmiges Gemisch aus Ionen, Elektronen und Neutralteilchen (Atomen, Radikalen oder Molekülen), welche insgesamt betrachtet eine nach außen quasineutrale Einheit bilden. Typische Kenngrößen eines Plasmas sind der Ionisierungsgrad α , die Ionendichte n_i , die Elektronendichte n_e und die Neutralgasdichte n_0 . Plasmen mit einem Ionisierungsgrad nahe 1 werden als stark bzw. voll ionisiert bezeichnet (z.B. die Fusionsplasmen in der Sonne) und Plasmen mit Ionisierungsgraden weit unter 1 als schwach ionisiert. Die Glimmentladung (siehe Kap. 2.2.2) ist ein schwach ionisiertes Plasma mit einem Ionisierungsgrad von 10^{-7} und typischen Zahlenwerten für die Kenngrößen von $n_i = n_e = 10^{16} \text{ m}^{-3}$ und $n_0 = 10^{23} \text{ m}^{-3}$ bei einem Druck von 1 kPa (10 mbar). Die zur Ionisierung notwendige Energie kann durch starke elektrische Felder, Strahlung (Laser-, Röntgen-, γ -Strahlung, Wärmestrahlung, Mikrowellen) oder Teilchenstöße (kinetische Energie) zugeführt werden.³⁴

Eine weitere sehr wichtige Größe zur Charakterisierung von Plasmen ist die Temperatur. Dabei werden zwei Fälle unterschieden: Wenn sich die Temperaturen T_i , T_e und T_n von Ionen, Elektronen und Neutralgasteilchen im Gleichgewicht befinden, so ist dies ein thermisches- oder auch Gleichgewichtsplasma. Alle Spezies weisen dann die gleiche Temperatur von etwa 1000 K bis 50 000 K auf. Nicht-thermische Plasmen oder auch Nichtgleichgewichtsplasmen, die sich in der Regel im Niederdruckbereich (bis 100 mbar) durch Glimm-, Korona- und Hochfrequenzentladungen erzeugen lassen, bestehen in der Regel aus hochenergetischen Elektronen

mit Energien von einigen eV (mehrere 10 000 K), während die Temperaturen der Ionen weit darunter liegen und die Temperatur der Neutralgasteilchen sogar Raumtemperatur aufweisen können (300 K bis maximal 1000 K). Wegen der sehr unterschiedlichen Massen ($m_e \ll m_{i,n}$) ist die Aufnahme von kinetischer Energie nahezu auf die Elektronen konzentriert und der Transfer über elastische Stöße nahezu vernachlässigbar (die Effektivität ist $\propto m_e / m_{i,n} \approx 10^{-5}$). Daher können in nicht-thermischen Plasmen chemische Reaktionen durchgeführt werden, die „heiße“ Elektronen als Aktivierungsenergie benötigen, aber sonst nur in einer „kalten“ Restgasphase stattfinden, da die Reaktionen zum Beispiel exotherm sind oder die entstehenden Produkte hitzeempfindlich sind. Dies bedeutet eine starke Abweichung von den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen, nach denen Druck und Temperatur im Ganzen

Tabelle 2.1: Mittlere thermische Geschwindigkeiten von Elektronen und Argon-Atomen.

Energie	<v> [m·s ⁻¹] von	
[eV]	Elektronen	Argon
0.1	$2.1 \cdot 10^5$	$7.8 \cdot 10^2$
1.0	$6.7 \cdot 10^5$	$2.5 \cdot 10^3$
10	$2.1 \cdot 10^6$	$7.8 \cdot 10^3$
100	$6.7 \cdot 10^6$	$2.5 \cdot 10^4$
1000	$2.1 \cdot 10^7$	$7.8 \cdot 10^4$

System gleich sein müssen. Es bedeutet weiterhin, dass eine sehr hohe Durchschnittsgeschwindigkeit der Elektronen, die ungefähr 1 % der Lichtgeschwindigkeit ($c \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) beträgt, vorliegt. Es muss also zwischen der Temperatur der Ionen und Neutralteilchen auf der einen Seite und der Elektronen auf der anderen Seite unterschieden werden. Wenn eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung vorliegt, ist die mittlere Geschwindigkeit:

$$\langle v_e \rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T_e}{\pi \cdot m_e}} \quad (2.1)$$

wodurch die Stromdichte der Elektronen um etwa den Faktor $10^2 - 10^3$ höher ist als die der Ionen. Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen ist durch die hohen Temperatur T_e sehr breit. Bei höheren Drücken nimmt die Zahl der Stöße zwischen Elektronen und Ionen / Neutralteilchen stark zu (die Stoßzahl ist dem Quadrat des Druckes proportional), so dass solche Plasmen dann „heißer“ werden. Dies ist der Hauptunterschied zwischen

Niederdruck- und Hochdruckplasmen, die etwa bei 1 bar beginnen und zum Beispiel Verwendung in Quarzbrennern finden. Gleichzeitig wird die hohe Effektivität einer Niederdruck-Lichtquelle verständlich, denn die zugeführte Energie wird in erster Linie an das Elektronengas übertragen.³⁵ Ein Niederdruckplasma ist demnach auch ein kaltes Plasma. Die Ladungsträgerdichte $n_e = n_i$ eines kalten Plasmas liegt zwischen 10^{15} m^{-3} und 10^{18} m^{-3} : Bei einer hinreichend kleinen Dichte ist die elektrostatische Wechselwirkung so gering, dass Ladungen über einen großen Abstand separiert werden können und bei zu hohen Dichten kommt es zu einer bedeutenden Aufheizung des Gases (siehe Kapitel 2.2.4).

Direkte Temperaturmessungen der schweren Partikel (Ionen und Neutralteilchen) des „Bulk“-Plasmas, beispielsweise über eine Sonde, sind bisher nicht zugänglich. Eine Methode, um die Geschwindigkeit der Partikel, und damit deren Temperatur, zu bestimmen, ist die Messung der Linienbreite einer Spektrallinie, die neben der Strahlungsdämpfung und Lebenszeitverbreiterung wesentlich durch die Doppler-Verschiebung bestimmt wird. Ein mit der Wellenlänge λ strahlendes Objekt, das sich vom ruhenden Beobachter mit der Geschwindigkeit v entfernt, sieht dieser mit der Wellenlänge $(1+v/c) \cdot \lambda$, ein auf sich zukommendes mit $(1-v/c) \cdot \lambda$. In einer Gasentladung sind die Linien wegen der chaotischen Wärmebewegung verbreitert. Aus der Form der Spektrallinie kann man dann auf die Temperatur nach

$$\Delta\lambda = 2 \cdot \frac{\lambda}{c} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k \cdot T}{m}} \quad (2.2)$$

bei FWHM („Full Width at Half Maximum = Halbswertsbreite) schließen. Für eine gegebene Temperatur ist also die Dopplerverbreiterung für kleine Frequenzen und kleine Massen am ausgeprägtesten. Eine andere Möglichkeit ist die Messung von Rotations-Schwingungsspektren. Die Intensitätsverteilung ist maßgeblich bestimmt durch die Besetzung der Rotationszustände des Schwingungsgrundzustandes, wobei die Wahrscheinlichkeit für dessen Besetzung im einfachsten Fall eines linearen Moleküls mit verschwindendem Elektronenbahndrehimpuls gegeben ist durch

$$N_J = (2 \cdot J + 1) \cdot N_0 \cdot \exp\left\{-\frac{B \cdot J(J+1)}{k \cdot T}\right\} \quad (2.3)$$

mit der Rotationskonstante B und der Rotationsquantenzahl J .

2.2. Gleichstrom Glimmentladung

2.2.1. Zündmechanismus von Gleichspannungsentladungen

Glimmentladungen werden meist mit einer U-I-Kennlinie ausreichend beschrieben (siehe *Abbildung 2.1*). Die Grundsaltung zur Erzeugung und Untersuchung von elektrischen Gleichspannungsentladungen besteht aus einer Gleichspannungsquelle, Spannungs- und

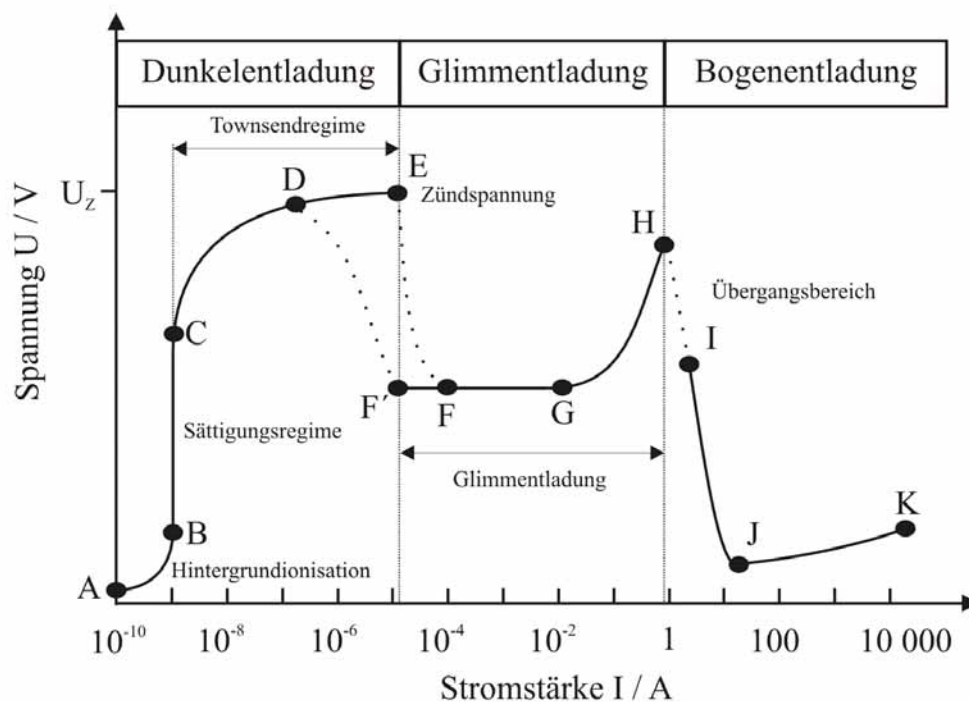


Abbildung 2.1: Spannungs-Strom-Charakteristik einer DC-Gleichspannungsentladung bei Drücken bis 100 mbar. Auftragung der Entladungsspannung (Voltage) gegen den Stromfluss I zwischen den Kondensatorplatten (Current).³⁶

Strommessgeräten sowie aus einem mit einem Gas gefüllten, evakuierbaren Glasgefäß, in welchem Kathode und Anode z.B. in Form eines einfachen Plattenkondensators integriert sind. Der Gasdruck p liegt in den klassischen Experimenten zwischen 1 kPa (10 mbar) und 10 kPa (100 mbar) und die Elektrodenabstände d im Bereich von einigen mm bis mehreren cm. Durch Hintergrundstrahlung wie natürliche radioaktive Strahlung, kosmische Strahlung oder einfallendes UV-Licht werden ständig frei bewegliche Ladungsträger (Ionen und Elektronen) gebildet, welche sich thermisch bewegen und durch Diffusion an die Elektroden gelangen, wo sie entladen bzw. absorbiert werden. Auch können die Ladungsträger mittels eines dritten Teilchens als Stoßpartner zu Neutralteilchen rekombinieren.

Legt man von außen eine Spannung an die Elektroden an, so wird im Gasraum ein elektrisches Feld erzeugt, welches die Ladungsträger zu den Elektroden beschleunigt; ein erster gerichteter Stromfluss erfolgt. Die Ladungsträger stoßen auf ihrem Weg zur Elektrode mit vielen Neutralteilchen zusammen und werden dadurch abgelenkt und übertragen unter Umständen einen Teil ihrer Energie. Dadurch wird die Bewegung der Ladungsträger zur Elektrode abgebremst, so dass die Teilchen sich im stationären Betrieb mit einer konstanten Driftgeschwindigkeit v_d zu den Elektroden bewegen. Den Term, der die Abbremsung der Teilchen berücksichtigt, wird auch als Reibungsterm bezeichnet (siehe Kapitel 2.4). Erhöht man die Spannung kontinuierlich, so stellt sich abhängig von der Ladungsträgerkonzentration ein Sättigungsstrom ein, der in *Abbildung 2.1* dargestellt ist (**B: saturation regime**). Diese Sättigung tritt deshalb auf, weil alle durch äußere Einflüsse erzeugten Ladungsträger sofort nach ihrer Bildung, nach einer sehr kurzen Beschleunigungsphase zu den Elektroden gelangen und entladen werden. Wird das Experiment von den äußeren Einflüssen abgeschirmt, so fließt nach kurzer Zeit überhaupt kein Strom mehr, da keine neuen Ladungsträger mehr nachgebildet werden. Diese Entladung wird deshalb auch als unselbständig bezeichnet. Der Übergang zur selbständigen Entladung findet bei einer hinreichend hohen elektrischen Feldstärke

$$E = \frac{U}{d} \quad (2.4)$$

(siehe **C** in *Abbildung 2.1*) statt. Bei genügend großen freien Weglängen werden die Elektronen so stark beschleunigt, dass ihre kinetischen Energien ausreichen, um durch Stoßionisierung von Neutralteilchen weitere Elektronen freizusetzen. Es kommt es zu einer lawinenartigen Vermehrung der ursprünglich vorhandenen Ladungsträger. Dieser Lawinenprozess wird durch einen Ionisierungskoeffizienten charakterisiert.

Dieser 1. Townsend-Koeffizient oder der primäre Ionisierungskoeffizient α ist eine Materialeigenschaft des betreffenden Gases. Wenn keine druckabhängigen Ionisierungsprozesse eine Rolle spielen, bestimmt das Verhältnis $E/p \propto E/n_0 \propto \lambda_e \cdot E$ (λ_e = mittlere freie Weglänge der Elektronen) die erreichbare Energie der Elektronen zwischen zwei Stößen. Für große E/p -Werte erreichen die Elektronen die Gegenelektrode, ohne zu stoßen, folglich ohne ionisieren zu können, während für kleine E/p -Werte die Länge zwischen zwei Stößen zu kurz ist, um auf Energien größer als die Ionisierungsenergie zu kommen. Aus diesem Grund existiert in Auftragungen der Zündspannung gegen das Produkt aus Elektrodenabstand und Druck,

$U_Z = f(p \cdot d)$, (Paschenkurve, siehe *Abbildung 2.6*) ein Minimum am „Stoljetow-Punkt“, wo die Ionisationsfähigkeit der Elektronen an ihrem Maximum ist. Dieses Maximum wird durch α empirisch angenähert (Herleitung siehe Anhang).

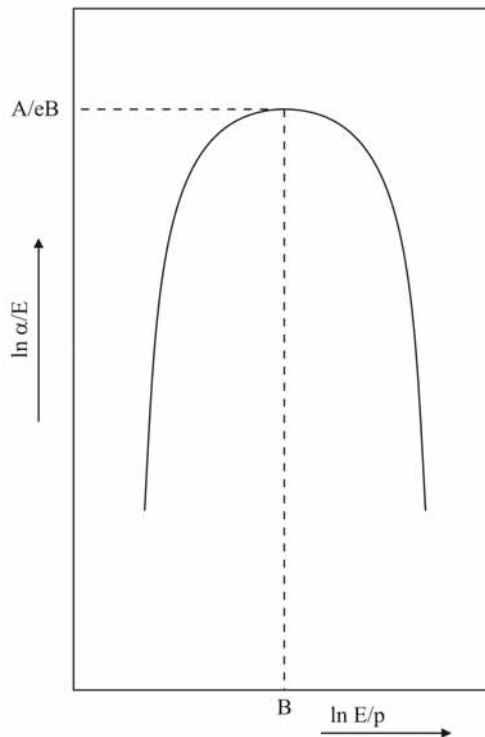
$$\alpha = A \cdot p \cdot e^{-\left(B \cdot \frac{p}{E}\right)} \quad (2.5)$$

Bei doppelt logarithmischer Auftragung (siehe *Abbildung 2.2*) von α/E gegen E/p der erweiterten Gleichung 2.6 ergibt sich mit $A/(e \cdot B)$ bzw. $A/(2.7 \cdot B)$ das Maximum der Ionisationsfähigkeit der Elektronen. Eine Zündung herbeizuführen ist unter diesen Bedingungen am einfachsten, da die Erzeugung einer Ladungsträgerlawine optimal verläuft.

$$\eta = \frac{\alpha}{E} = \frac{A \cdot p}{E} \cdot e^{-\left(B \cdot \frac{p}{E}\right)} \quad (2.6)$$

Die empirischen Konstanten A und B hängen nur von der Gasart ab und sind für definierte E/p -Bereiche in vielen Standardwerken tabelliert.^{37,38} Die maximale Ionisationsfähigkeit der Elektronen kann außerdem noch dadurch angenähert werden, dass der Elektrodenabstand d ungefähr der mittleren freien Weglänge der Elektronen entsprechen muss:

$$\lambda_e = \frac{k \cdot T_e}{\sqrt{2} \cdot \sigma_n \cdot p} \approx d \quad (2.7)$$



Die wesentlich größere Menge an Ladungsträgern reicht aber noch nicht aus, um das eigentliche „Plasma“, die Glimmentladung (**glow discharge**), zu zünden, da die Ladungsträger ebenfalls durch Entladung an den Elektroden dem Zündungsprozess entzogen werden. Alle Entladungen im Spannungs-Strom-Bereich bis zur Zündung (E in *Abbildung 2.1*) werden auch Dunkelentladungen (**dark discharges**) genannt, weil das von der Entladung emittierte Licht vernachlässigbar ist und auch eine Ladungsträgererzeugung durch Photoionisation, die höhere Entladungsströme bewirken

Abbildung 2.2: Charakt. Verlauf von α/E gegen E/p in doppelt logarithmischer Auftragung.³⁵

würde, weitestgehend ausgeschlossen werden kann. Die Zündung des Plasmas wird neben dem Primärprozess, der Stoßionisation, durch weitere Prozesse signifikant beeinflusst. Vor allem Oberflächenprozesse an den Elektroden, welche die Freisetzung von so genannten Sekundärelektronen fördern, werden durch einen Sekundärverstärkungskoeffizienten γ , den 2. Townsend-Koeffizienten, berücksichtigt. Dieser Koeffizient γ ist als Kenngröße für eine Entladung schlecht geeignet, da sein Wert nur als ein effektiver Summenkoeffizient vieler verschiedener Prozesse experimentell bestimmt werden kann und von Experiment zu Experiment starken Schwankungen unterworfen ist.

$$\gamma = \gamma_i + \gamma_p + \gamma_m + \dots \quad (2.8)$$

Die dominanten Prozesse sind dabei die Auslösung von Sekundärelektronen durch Ionenkontakt mit der Kathode (γ_i) und der Photoeffekt an der Kathode (γ_p), gefolgt vom Einschlag metastabiler oder schneller Atomen auf der Kathode (γ_m) sowie anderer Oberflächen- und Volumenprozesse, deren Anteil aber als gering eingestuft werden kann.

Für den Gesamtstrom, der auf der Entladungsstrecke zwischen den Kondensatorplatten fließt, gilt folgende Gleichung:^{37,38}

$$I = \frac{I_0 \cdot e^{\alpha \cdot d}}{1 - \gamma \cdot (e^{\alpha \cdot d} - 1)} \quad (2.9)$$

wobei I_0 der Anfangsstrom (in der Regel der Sättigungsstrom) ist, der aufgrund der Fremdionisierung durch externe Strahlungsquellen aufrechterhalten wird. Man bezeichnet den Primärfaktor $e^{\alpha \cdot d}$, welcher die Stoßionisation repräsentiert, als Gasverstärkung der Entladungsstrecke und den Nenner als Sekundärverstärkung. Die Sekundärverstärkung sorgt dafür, dass der Gesamtstrom stärker als exponentiell mit der Länge der Gasstrecke d steigt. Beide Prozesse müssen die Verlustprozesse kompensieren, vor allem die Entladung der Ladungsträger an den Elektroden sowie die Rekombination von Ladungsträgern. Wird α durch die weitere Erhöhung der Feldstärke E (siehe Gleichung 2.5) oder d so groß, dass der Nenner Null wird, so ist Gleichung 2.9 nicht mehr definiert und es gilt:

$$\gamma \cdot (e^{\alpha \cdot d} - 1) = 1 \quad (2.10)$$

Dies ist die Bedingung für die Zündung: Um ein Plasma zu zünden, muss ein primäres Elektron, das an der Anode entladen wurde, durch mindestens ein sekundäres Elektron ersetzt

werden, das an der Kathode oder im Gas freigesetzt wird. Die dazu erforderliche Spannung (siehe *Abbildung 2.1*) wird daher auch als Zündspannung U_Z (*engl.: breakdown voltage*) bezeichnet. Der hier beschriebene Zündmechanismus ist der so genannte Townsendmechanismus (*DC Townsend breakdown theory*).^{37,38} Es sei dabei auf die Grenzen der Townsendschen Näherung hingewiesen. Die Theorie postuliert nämlich die Existenz zweier Quellen von Elektronen: Das Gas, in dem Elektronen durch Stöße erzeugt werden, und die Elektrode, an der durch Sekundäremission Elektronen entstehen. Außerdem sei darauf hingewiesen, dass die Townsendsche Gleichung nur für eine dunkle Entladung abgeleitet wurde, und somit jede Ausdehnung auf andere Entladungstypen eine Überforderung des Modells darstellen kann. Mit dem Townsendmechanismus wird daher nur der Zündvorgang beschrieben.³⁵

Nach der Zündung nimmt der Stromfluss erheblich zu ($E \rightarrow F$), was zu einem starken Abfall der Spannung führt (*engl.: breakdown*), die Glimmentladung ist gezündet. Da bei Gleichspannungsbetrieb die Vermehrung der freien Ladungsträger sich immer weiter fortsetzen und damit der Strom immer weiter ansteigen würde, muss dieser durch einen in Serie geschalteten Widerstand begrenzt werden. Durch die entsprechende Auswahl des Widerstandes lässt sich dann ein definierter und konstanter Entladungsstrom einstellen. Die dazugehörige, zur Aufrechterhaltung der Entladung benötigte Spannung, wird als Brennspannung U_B bezeichnet.³⁴

Man kann eine Bestimmungsgleichung für die Zündspannung U_Z ableiten, indem man die Gleichungen (2.4), (2.5) und (2.10) ineinander einsetzt und nach U_Z auflöst:³⁷

$$U_Z = \frac{B \cdot (p \cdot d)}{C + \ln(p \cdot d)} \quad (2.11)$$

$$\frac{E_Z}{p} = \frac{B}{C + \ln(p \cdot d)} \quad (2.12)$$

mit

$$C = \ln \frac{A}{\ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right)} \quad (2.13)$$

Diese Gleichung ist die bekannte Paschen-Formel, deren signifikante Bedeutung für die im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten Experimente in Kapitel 2.3 näher erläutert wird.

2.2.2. Entladungsformen

Die abfallende Spannungsflanke nach der Zündung ($E \rightarrow F$, siehe *Abbildung 2.1*) wird auch schon dem Bereich der Glimmentladungen als subnormale Glimmentladung zugeordnet.³⁹ Bei Glimmentladungen ist die Brennspannung (wenige hundert Volt) vom Stromfluss über mehrere Größenordnungen nahezu unabhängig ($F \rightarrow G$). Wenn der Strom ($F \rightarrow$) erhöht wird, dann nimmt die vom Plasma eingenommene Fläche auf den Elektroden kontinuierlich zu, bis diese komplett mit dem Plasma bedeckt ist (G). Ab diesem Punkt beginnt der Bereich des anomalen Glommens (*abnormal glow*), in welchem die Spannung eine stark steigende Funktion des Stromes ist.

Mit zunehmendem Stromfluss nimmt die Stromdichte zunächst in den Zuleitungen und nachfolgend an den Elektrodenflächen stark zu, wodurch beide sich stark erwärmen. Besonders an der Kathode findet eine starke Erwärmung statt, da diese gleichzeitig durch Ionen immer intensiver beschossen wird. Schließlich erhitzt sich die Kathode so stark, dass Elektronen thermisch emittiert werden und somit eine neue Elektronenquelle existiert. Dies führt wiederum zu einem noch größeren Stromfluss, der einen erneuten Spannungsabfall und den Übergang zur **Bogenentladung** (*glow-to-arc transition*) bewirkt. Je nachdem, wie stark der Stromfluss durch den Vorwiderstand begrenzt wird, ist die Bogenentladung nicht-thermisch (vor **J**) oder thermisch (**J** bis **K**).

Die Bogenentladung ist vor allem als Lichtbogen zwischen Kohleelektroden bekannt und wird deshalb im nicht-thermischen Bereich auch als Lichtquelle in extrem hellen Scheinwerfern von Automobilen (Xenon-Hochdrucklampen) eingesetzt. Im thermischen Bereich dient sie zum Schmelzen von hochtemperaturfesten Metallen und zur Acetylsynthese (siehe Kapitel 1.1). Betrachtet man noch einmal in der *Abbildung 2.1* den Punkt **F** nach der Zündung der Glimmentladung, so kann man nicht nur den Stromfluss erhöhen, sondern ihn auch verringern. Das Plasma erlischt dann nicht, sondern brennt weiter, bis der Strom identisch mit dem Zündungsstrom (F' bzw. **E**) ist. Denn dieser ist der minimale Stromfluss, der die Bedingung von Gleichung 2.10 erfüllt. Es wird also ein Hystereseverhalten beobachtet. Senkt man nun den Stromfluss weiter, dann erlischt das Plasma und man erreicht den Punkt **D**.

Bestehen die Elektroden nicht aus identischen, parallel angeordneten Metallplatten, sondern aus einer Metallspitze als Elektrode, die auf eine Metallplatte als Gegenelektrode zielt, dann

existiert an der Metallspitze ein extrem starkes inhomogenes Feld. Für die Zündung des Plasmas benötigt man deshalb nur eine geringere Zündspannung sowie einen geringeren Strom als beim Plattenkondensator (**D**, siehe *Abbildung 2.1*), denn die Stromdichte in der Metallspitze am Zündungspunkt **D** erfüllt ebenfalls Gleichung 2.10. Die Zündung liefert jedoch kein homogen verteiltes Plasma zwischen Kathode und Anode wie bei der Glimmentladung, sondern man beobachtet eine büschelartige Leuchterscheinung um die Elektroden spitze (Leuchtzone), während der Großteil des Entladungsraums dunkel bleibt (Driftzone). Diese Entladungsform wird deshalb als **Korona-Entladung** bezeichnet. Eine alternative Elektrodenanordnung ist ein dünner Draht, umgeben von einem Zylinder mit großem Durchmesser.³⁴ Die wichtigste Anwendung der Korona-Entladung ist die als Elektrofilter zur Staubabscheidung in Abgasen.

Zwischen den Elektroden eines Plattenkondensators zündet selbst dann eine Entladung, wenn die Elektroden durch einen Isolator (Dielektrikum) voneinander getrennt sind. Diese dielektrisch behinderte Entladung nennt man **Barrierenentladung** (*dielectric barrier discharge, DBD*). Der Isolator verlangt den Betrieb mit hohen Wechselspannungen (einige kV) oder gepulster Gleichspannung, deren Frequenzen in einem Bereich zwischen 500 Hz und 500 kHz liegen. Die Barrierenentladung besteht in der Regel aus kurzlebigen filamentären Mikroentladungen bei geringem Entladungsstrom. Sowohl die Barrierenentladung als auch die Koronaentladung lassen sich auch bei Atmosphärendruck betreiben. Barrierenentladungen werden neben ihrem bekanntesten Einsatzgebiet, der Ozon-Synthese, auch zur Abgasreinigung und Oberflächenmodifikation eingesetzt. Neuere Anwendungen sind großflächige Plasmabildschirme und Excimer-UV-Lampen.⁴⁰

Eine weitere Entladungsform ist die **Hohlkathoden-Entladung**, die auf dem bereits von Paschen beschriebenen Hohlkathodeneffekt beruht. Eine Verkleinerung dieses Elektroden-systems führte zu den Mikrohohlkathodenentladungen.^{21,41} Auf beiden Seiten eines Isolator-trägers sind jeweils metallische Elektroden aufgebracht (siehe *Abbildung 2.3*). In dem gesamten Mehrschichtsystem befinden sich Löcher, so genannte Kavitäten mit einem typischen Durchmesser von einigen 100 μm . Der Abstand zwischen den Elektroden ist durch die Dicke des Isolators gegeben und liegt typischerweise in der Größenordnung von etwa 100 μm . Das Plasma ist nicht nur innerhalb der Kavität konzentriert, es dehnt sich auch außerhalb der Löcher aus. Die Ausdehnung des Plasmas auf der Kathodenfläche nimmt mit steigendem Strom und abnehmendem Gasdruck zu und kann bis zum 10-fachen Lochdurchmesser

betragen. Die Mikrohohlkathodenentladung als eine andere Variante von Mikrostrukturierten Elektroden, ist ebenso eine normale Glimmentladung, wobei Anregungs- und Ionisationsprozesse durch die spezielle verwendete Entladungsgeometrie (Hohlstruktur) sehr effizient stattfinden können. Basierend auf solchen Mikrostrukturen konnte der Druckbereich ebenfalls bis zum Atmosphärendruck erweitert werden.

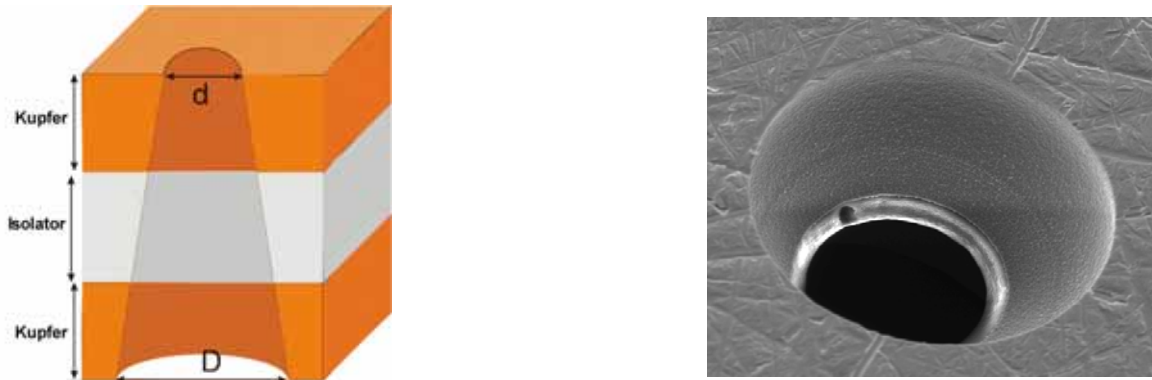


Abbildung 2.3: Geometrie einer 3D-MSE in schematischer Darstellung und als REM Aufnahme.⁴¹

Schließlich kann man die Entladungstypen auch noch nach der eingesetzten Spannungsquelle unterscheiden. Beginnend mit der bereits beschriebenen **Gleichspannungsentladung (DC)** kann man diese auch pulsen (**pulsed DC**). Eine **Wechselspannungsentladung (AC)** gilt ab einer Frequenz von einigen hundert kHz als **hochfrequent (HF)**. Die Hochfrequenzentladung geht dann, über die in dieser Arbeit untersuchten **Radiofrequenzentladung (RF)**, deren Anregungsbereich zwischen 1 MHz und 100 MHz liegt, bei mehreren hundert MHz kontinuierlich in die **Mikrowellenentladung** über, welche man allerdings nicht mehr zu den Entladungen zählen darf, die „elektrisch“ erzeugt werden.³⁴

Im Rahmen dieser Arbeit wurde hauptsächlich ein Hochfrequenzgenerator (13.56 MHz) benutzt, der geräteintern auf eine ISM-Frequenz festgelegt ist. Die Abkürzung ISM steht für "Industrial, Scientific and Medical", also für Hochfrequenzgeräte in Industrie, Wissenschaft und Medizin. Die dafür international zugewiesenen ISM-Frequenzen waren ursprünglich für leistungsstarke Geräte wie Funkerosionsmaschinen, Mikrowellenherde oder für die Hochfrequenzbestrahlung in der Medizin (Diathermie) gedacht, werden zunehmend jedoch auch für andere Funkübertragungssysteme mit geringer Sendeleistung des täglichen Gebrauchs wie Funkfernbedienungen oder Funkkopfhörer verwendet. Vorteil dieser Anwendungen bei ISM-Frequenzen ist der Wegfall der Anmeldepflicht und der gebührenfreie Betrieb. Sie benötigen alleine eine gerätespezifische Prüfung und Zulassung.

Es wurden aber ebenso über einen variablen Frequenzbereich von 13.56 MHz bis 55.00 MHz Experimente durchgeführt, wobei die Hochfrequenz in beiden Fällen kapazitiv eingekoppelt wurde.

Dabei werden häufig einfache Parallel-Platten-Reaktoren oder Barrel-Reaktoren genutzt. Eine andere Möglichkeit ist die induktive Einkopplung der hochfrequenten Wechselspannung: Um ein Entladungsrohr ist eine Spule gewickelt. Dies verdeutlicht auch gleich den wesentlichen Vorteil von HF-Entladungen gegenüber DC-Entladungen: Aufgrund der in Wechselspannungs-entladungen auftretenden Verschiebungsströme müssen die Elektroden keinen direkten Kontakt zum Plasma aufweisen. Dadurch wird die Lebensdauer der Elektrodensysteme erheblich verlängert und eine Kontaminierung des Plasmas durch das Elektrodenmaterial verhindert. Viele plasmatechnische Prozesse basieren auf kapazitiv eingekoppelten HF-Plasmen, darunter das Trockenätzen von Wafern in der Halbleiterindustrie und die Schichtabscheidung auf Substrate. Die Prozesse laufen in der Regel im Niederdruckbereich von einigen Pa ab.

2.2.3. Glimmentladungsbereiche innerhalb einer DC Entladung

Die **Glimmentladung** (*glow discharge*) zeichnet sich in erster Linie dadurch aus, dass die Anzahl der durch inelastische Elektronenstöße angeregten Neutralgasteilchen ausreicht, um ein für das Auge sichtbares Leuchten durch Lichtemission zu gewährleisten. Deshalb sind Glimm-

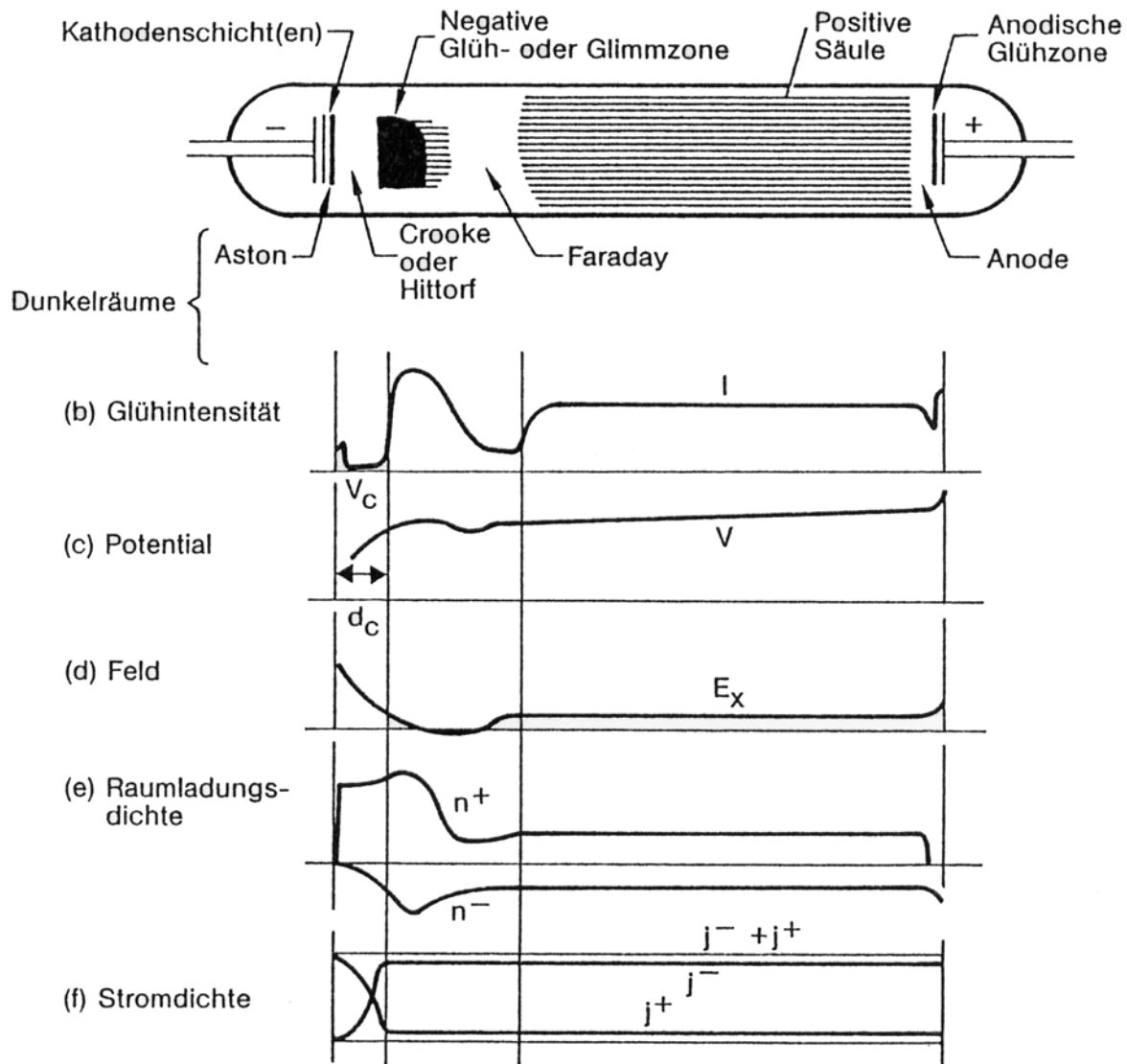


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer DC-Glimmentladung und der Verlauf wichtiger Größen.³⁵

entladungen der Allgemeinheit auch als Niederdruckentladungen in Leuchtstofflampen, Reklame-Leuchten und Natriumdampflampen für Straßenbeleuchtungen bekannt.³⁴ Auffallend bei den Glimmentladungen sind die unterschiedlich leuchtenden Strukturen im Plasmaraum zwischen Kathode und Anode.^{34,35,36} Verschieden hell glimmende Bereiche deuten also an, dass die Relaxationsprozesse nicht überall mit der gleichen Intensität ablaufen. Dunkle

Bereiche sind in der Nähe der Elektroden zu finden und werden als Dunkelräume (engl.: „dark space“) bezeichnet. Am wenigsten hell sind die beiden kathodischen Dunkelräume Astonscher Dunkelraum und Crookescher Dunkelraum. Der Anodenraum ist wesentlich heller als die Kathodische Glühzone, die vor allem durch den Kontrast der sie begrenzenden Dunkelräume so hell erscheint. Die Negative Glühzone mit ihrer für das Gas charakteristischen Farbe hat ihre höchste Intensität zwischen einer scharfen Grenze zu den Kathodendunkelräumen und einer diffuseren Grenze zum Faradayschen Dunkelraum. Diese drei Bereiche haben alle in etwa die gleiche Länge. Der Faradaysche Dunkelraum ist wiederum nur relativ dunkel. Zwischen diesem und der Anode befindet sich die Positive Säule, deren Farbe zwar ebenso charakteristisch für das Gas ist, sich aber in der Intensität des ausgesendeten Lichtes von dem der Negativen Glühzone unterscheidet. In der Positiven Säule ist das Gas im idealen Zustand des Plasmas mit gleich vielen positiven und negativen Ladungsträgern. Beim Zusammenrücken der Elektroden oder bei Druckerniedrigung verschwinden nacheinander die Positive Säule und der Faradaysche Dunkelraum. Wird der Elektrodenraum so sehr verkürzt, dass die Anode in die Glühzone taucht, erlischt die Entladung, wenn nicht gleichzeitig die Spannung an den Elektroden erhöht wird. Die für die Entladung wesentlichen Gebiete sind also offenbar der Crookesche Dunkelraum und die Negative Glühzone (siehe *Abbildung 2.4*). Das Potential variiert keineswegs linear über die Strecke zwischen den Elektroden. Wegen der unterschiedlichen Beweglichkeiten der positiven und negativen Ladungsträger bauen sich Raumladungen auf, die die Spannungsverteilung in charakteristischer Weise verändern. Einem starken Abfall an der Kathode („Kathodenfall“) folgt ein Bereich konstanten Potentials, also verschwindender Feldstärke, in der Negativen Glühzone. In der Positiven Säule folgt ein schwacher Anstieg bevor es zu einem nochmaligen stärkeren Anstieg an der Anode („Anodenfall“) kommt, der in der Größe des Ionisierungspotentials des Gases liegt. In der Negativen Glühzone, in der die Feldstärke Null ist, bewegen sich die Ladungsträger statistisch und schirmen sich gegenseitig ab. In der Positiven Säule wandern sie mit nicht sehr hoher Geschwindigkeit entsprechend ihrer Polarität zum Anoden- bzw. Kathodenfall. Zur Aufrechterhaltung dieses Prozesses reicht eine relativ geringe Feldstärke aus. An der Anode würde durch ständige Entfernung der positiven Ionen eine Verarmung an positiver Ladung auftreten, erfolgten nicht durch eine genügend hohe Feldstärke nochmals Ionisationsprozesse.

Gemessen werden derartige Potentiale mit der Langmuir-Sonde, einer metallischen Elektrode, die ins Plasma gehalten wird und an einer Spannungsquelle angeschlossen ist, mit der man

deren Potential relativ zum Plasma ändern kann. Dabei wird in erster Näherung die relativ geringe Beeinflussung des Plasmas durch die Sonde vernachlässigt, was bei den Ladungsträgerdichten von größer 10^{16} m^{-3} für DC-Entladungen gerechtfertigt ist. Der Einsatz einer Langmuir-Sonde zur Charakterisierung der untersuchten Plasmaquelle (siehe Kapitel 2.3) kann allerdings wegen der Elektrodenabmessungen im μm -Bereich nicht vorgenommen werden, ohne wesentlich in die Potentialverläufe durch das Einbringen einer metallischen Elektrode einzugreifen.

2.2.4. Abschirmung im Plasma

Der Potentialverlauf in einer Glimmentladung ist vor allem durch einen markanten Abfall in den Elektrodenschilden gekennzeichnet, während die Negative Glühzone nahezu feldfrei ist, und in der Positiven Säule eine konstante Feldstärke herrscht. Das Plasma schirmt sich also gegen Störfelder, im einfachsten Fall Ionen, auf effektive Weise ab. Dies wird durch die Bildung von so genannten „Elektronenwolken“ um die Ionen erreicht. Dadurch wird die Reichweite des Coulombschen Potentials auf sehr kleine Werte reduziert. Dieser Abschirmeffekt wurde erstmals von Debye und Hückel in ihrer Theorie der starken Elektrolyte in wässriger Lösung beschrieben.⁴² Sie argumentieren, dass die Ionen sich gegenseitig orientieren, was zur Ausbildung so genannter „Ionenwolken“ der leichter beweglichen um die trägeren Ionen führt. Der orientierenden Wirkung oder der Energie der elektrostatischen Wechselwirkung

$$E = \frac{n_e \cdot e^2}{2 \cdot \epsilon_0} \cdot \lambda_D^2 \quad (2.14)$$

steht die chaotische Wärmebewegung in der zu untersuchenden Richtung gegenüber.

$$\frac{1}{3} \cdot \frac{3}{2} \cdot k \cdot T_i = \frac{n_e \cdot e^2}{2 \cdot \epsilon_0} \cdot \lambda_D^2 \quad (2.15)$$

Das Gleichgewicht zwischen thermischer und elektrostatischer Energie bestimmt die Größe des Abschirmradius, der als Debye-Länge

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot k \cdot T_e}{n_e \cdot e^2}} \quad (2.16)$$

bezeichnet wird und die maximale Entfernung wiedergibt, bis zu der die schweren Ionen um sich herum die leichten Ionen ausrichten können. Wird die Ladungsdichte erhöht, reduziert sich der Abschirmradius. Die Ionenwolke würde kollabieren, wäre nicht die thermische Bewegung der leichten Ionen. An ihrem Rand, wo $e \cdot V \approx k \cdot T$, können entsprechend große Spannungen,

etwa in Elektrodennähe, die Ionenwolke stören. Ähnlich wie für eine wässrige Lösung kann man für Plasmen argumentieren, da es auch hier bewegliche Ladungsträger gibt. Numerisch gilt etwa für λ_D in cm:

$$\lambda_D = 6.91 \cdot \sqrt{\frac{T_e}{n_e}} \quad (2.17)$$

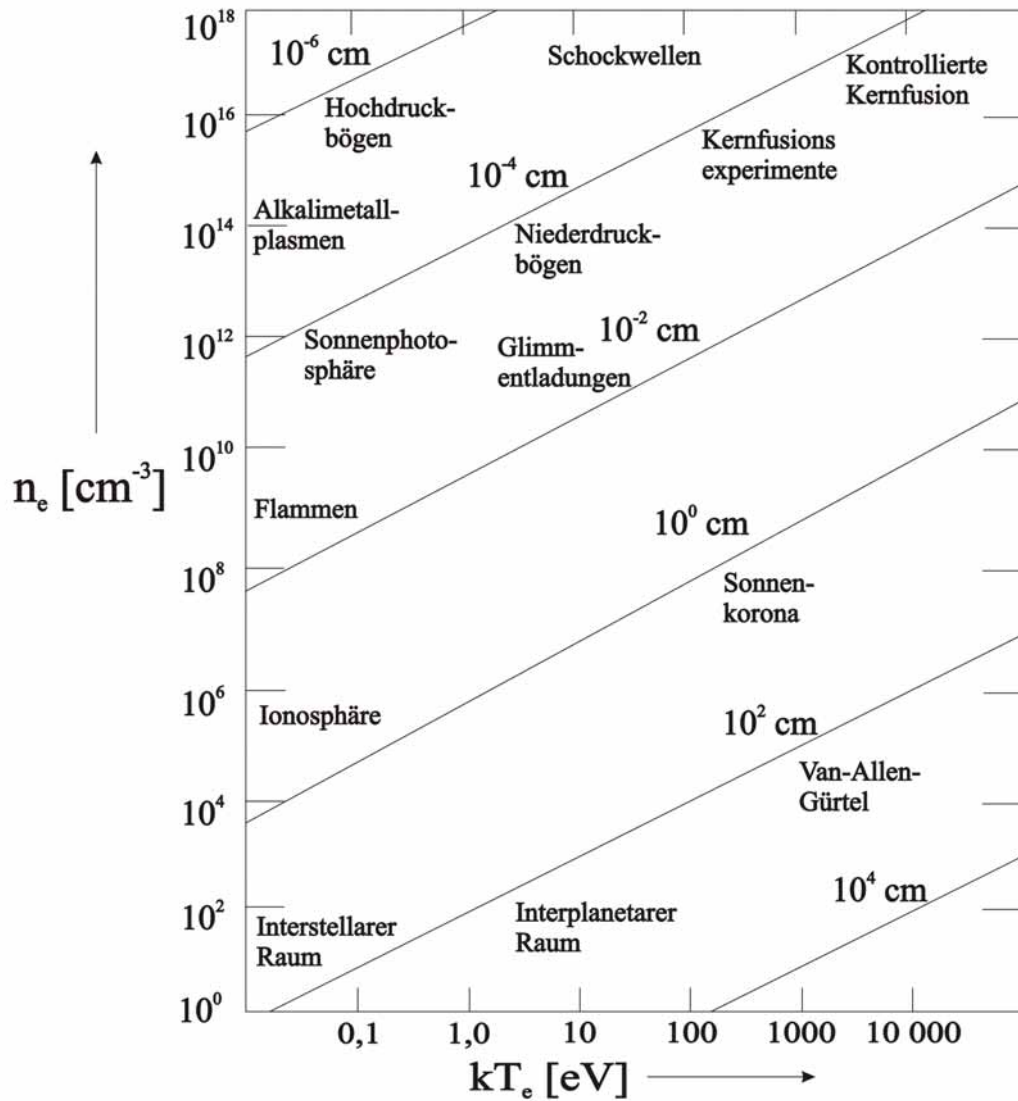


Abbildung 2.5: Elektronendichte für verschiedene Plasmen in Abhängigkeit der Elektronentemperatur. Eingezeichnet sind ebenso die Debye-Längen.³⁵

λ_D nimmt bei zunehmender Elektronendichte ab, dagegen zu, wenn die Elektronentemperatur erhöht wird. Dass die Elektronentemperatur und -dichte allein in die Bestimmungsgleichung für die Debye-Länge eingehen, rührt daher, dass es nur die Elektronen sind, die ihrer

wesentlich höheren Beweglichkeit wegen die Abschirmung der Ionen bewirken, gleichgültig, ob es darum geht, durch einen Überschuss an negativer Ladung eine positive Punktquelle zu kompensieren, oder durch Abfluss von negativer Ladung in der Umgebung eines negativen Ions dafür zu sorgen, dass ebenfalls Quasineutralität herrscht, worunter wir verstehen, dass ein bewegliche Ladungen enthaltendes Volumen sich nach außen hin neutral verhält, da $n_e = n_i$. Die numerischen Werte für die Debye-Länge überstreichen mehrere Zehnerpotenzen; so ist zum Beispiel in der Photosphäre der Sonne mit $T = 5000$ K und einer Ladungsträgerdichte von 10^{16} m^{-3} $\lambda_D = 2 \text{ } \mu\text{m}$, während im Orionnebel mit $T = 10\,000$ K und einer Ladungsträgerdichte von 10^8 m^{-3} $\lambda_D = 3 \text{ m}$ beträgt (siehe *Abbildung 2.5*). In dichten und kalten Plasmen kann also die Quasineutralität nur im Inneren relativ kleiner Gebiete verletzt werden, dagegen ist in einem dünnen und heißen Plasma die Debye-Länge oft wesentlich größer als die Gefäßdimensionen. Dann bewegen sich Ionen und Elektronen unabhängig voneinander, und es gibt keinen Prozess, der für einen Ladungsausgleich sorgen würde.

Mit Hilfe der Debye-Länge kann zwischen Gasen, die ionisiert sind, d.h. einige Ladungsträger enthalten (n_e sehr klein), und Plasmen scharf differenziert werden. Für jene ergeben sich nominell sehr große Werte für die Debye-Länge, die schließlich in der Größenordnung der Gefäßdimensionen liegen. Es ist offensichtlich, dass dann von Quasineutralität nicht mehr gesprochen werden kann. λ_D muss also erstens klein gegenüber die räumlichen Abmessungen des Plasmas sein (Langmuirsche Definition eines Plasmas). Als zweite Bedingung leiten wir daraus ab, dass die Zahl N der abschirmenden Elektronen sehr groß (>100) sein muss. N ergibt sich als das Produkt der Elektronendichte n_e und dem Kugelvolumen mit der Debye-Länge λ_D als Radius.

$$N = \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot n_e \cdot \lambda_D^3 \propto \frac{T^{3/2}}{\sqrt{n_e}} \vee \lambda_D \geq n_e^{-1/3} \quad (2.18)$$

Nur innerhalb einer Kugel des Radius λ_D kann die Quasineutralität verletzt werden. Nur hier ist die Bewegungsenergie der Elektronen kleiner als die Energie der elektrostatischen Wechselwirkung.

2.3. Mikrostrukturierte Elektrodensysteme (MSE-Systeme)

Bereits 1889 fand Friedrich Paschen experimentell heraus, dass sich die Zündspannung U_Z einer Gasentladung nicht verändert, solange das Produkt aus dem Druck p und dem Elektrodenabstand d konstant gehalten wird (mit der Ausnahme sehr hoher und sehr niedriger Drücke): Die Zündspannung ist eine Funktion von $p \cdot d$ (Paschen-Gesetz).⁴³ Abbildung 2.6 zeigt

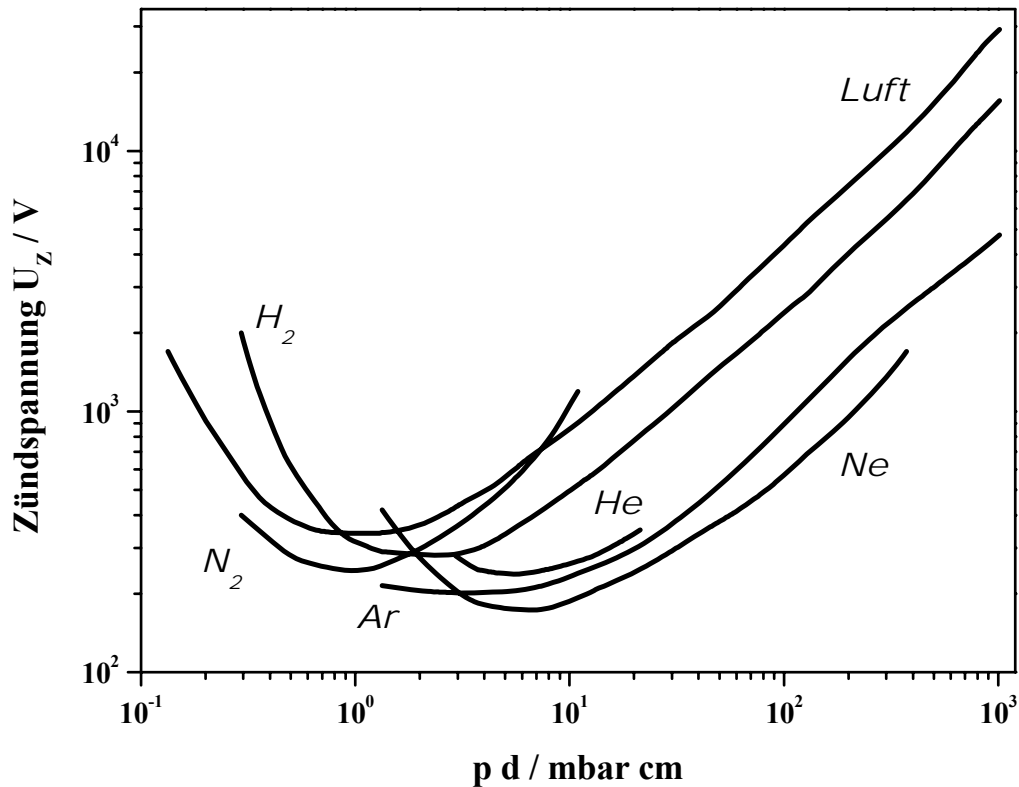


Abbildung 2.6: Experimentelle DC Paschen-Kurven für verschiedene Gase.³⁷

die im klassischen Gleichspannungsexperiment aufgenommenen Zündspannungskurven. Die erst später mit Hilfe des Townsend-Zündmodells abgeleitete Paschen-Formel (siehe Gleichung 2.11) bestätigt die experimentell ermittelten Werte. Wie man in Abbildung 2.6 leicht erkennen kann, besitzen alle so genannten Paschen-Kurven ein Zündminimum. In diesem von der Gasart abhängigen Paschen-Minimum benötigt man eine minimale Zündenergie bzw. Zündspannung (siehe Kapitel 2.2.1). Diese wird durch das Auffinden des Maximums α von Gleichung 2.5 bestimmt, das der minimalen Zündenergie entspricht:

$$\left(\frac{E}{p} \right)_m = \left(\frac{U_Z}{p \cdot d} \right)_m = B \quad (2.19)$$

Die empirische Konstante B [$\text{V} \cdot \text{mbar}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$] bezeichnet man in diesem Zusammenhang auch als Stoljetow-Konstante.³⁸ $U_Z(p \cdot d)_{\min}$ hängt dabei aber noch zusätzlich von der Konstanten C aus Gleichung 2.13 ab, welche die Sekundärverstärkung berücksichtigt.

Links vom Paschen-Minimum erfolgt ein steiler Anstieg der Zündspannung, weil sich aufgrund des geringer werdenden Drucks ein zunehmender Mangel an Stoßpartnern einstellt, der durch mehr erfolgreiche Stoßionisierungsereignisse gemessen an allen Stoßereignissen kompensiert werden muss. Zusätzlich erhöht der Verlust an Ladungsträgern, durch deren Entladung an den Elektroden, in diesem Bereich die Zündspannung. Jedoch liegen die experimentell gefundenen Zündspannungen unter den nach Gleichung 2.11 erwarteten, weil vor allem bei sehr geringen Drücken die Feldemission bei ausreichend hohen inhomogenen Feldstärken zunehmend zur Elektronenauslösung beiträgt.³⁷ Rechts vom Paschenminimum ist der etwas schwächere Anstieg zu höheren Drücken hin auf die kleiner werdende mittlere freie Weglänge zurückzuführen.³⁴

Das Paschen-Gesetz ist ein Spezialfall der in der physikalischen und chemischen Technik wichtigen Ähnlichkeitsgesetze. Elektrische Gasentladungen werden durch viele Parameter (Spannung, Strom, Gasdruck usw.) charakterisiert, welche untereinander häufig komplizierte Abhängigkeiten besitzen. Ähnlichkeitsgesetze fassen diese Parameter zu Gruppierungen zusammen (z.B. $p \cdot d$), die auch als reduzierte Größen bekannt sind. Im Fall der elektrischen Gasentladungen ist die reduzierte Feldstärke E/p (siehe Gleichung 2.19) eine wichtige Größe, welche den Gültigkeitsbereich der Paschen-Formel kennzeichnet (siehe Gleichung 2.12). Mit Hilfe des Ähnlichkeitsgesetzes kann aus dem Zündverhalten einer Gasentladung auf das Zündverhalten einer zweiten „ähnlichen“ Entladung geschlossen werden, wenn alle Umgebungsparameter konstant gehalten werden mit Ausnahme von p und d . So weisen zwei Entladungsanordnungen mit den verschiedenen Elektrodenabständen d_1 und d_2 die gleiche Zündspannung U_Z auf, wenn für die beiden Gasdrücke p_1 und p_2 gilt:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{d_2}{d_1} \quad (2.20)$$

Laut *Abbildung 2.6* liegen die Paschen-Minima für fast alle Gase zwischen $p \cdot d$ -Werten von ca. 1 mbar·cm und 10 mbar·cm. Will man nun in einem Druckbereich bis zu Atmosphärendruck (1000 mbar) bei moderaten Spannungen zünden (bis 500 V), so müssen die Elektrodenabstände d im μm -Bereich liegen. Dies illustriert *Abbildung 2.7*. Auf dieser Gesetzmäßigkeit

beruht die Wahl der **Mikrostrukturierten Elektrodensysteme (MSE-Systeme)** als Plasmaquelle. Hält man z.B. den Elektrodenabstand mit $d = 70 \mu\text{m}$ konstant und variiert den Druck zwischen 100 mbar und 1000 mbar, so bewegt man sich in *Abbildung 2.6* im Bereich der Minima von Helium und Neon bei Atmosphärendruck. Bei den Gasen Stickstoff und Argon ist eine Reduzierung des Elektrodenabstands auf unter $70 \mu\text{m}$ notwendig, um im Paschenminimum bei Atmosphärendruck zünden zu können. Bei Elektrodenabständen von weniger als $100 \mu\text{m}$ und moderaten Spannungen von wenigen hundert Volt ergeben sich Feldstärken, die ausreichen, um Elektronen auch bei hohen Drücken und somit geringen freien Weglängen so zu beschleunigen, dass sie kinetische Energien von über 10 eV aufnehmen

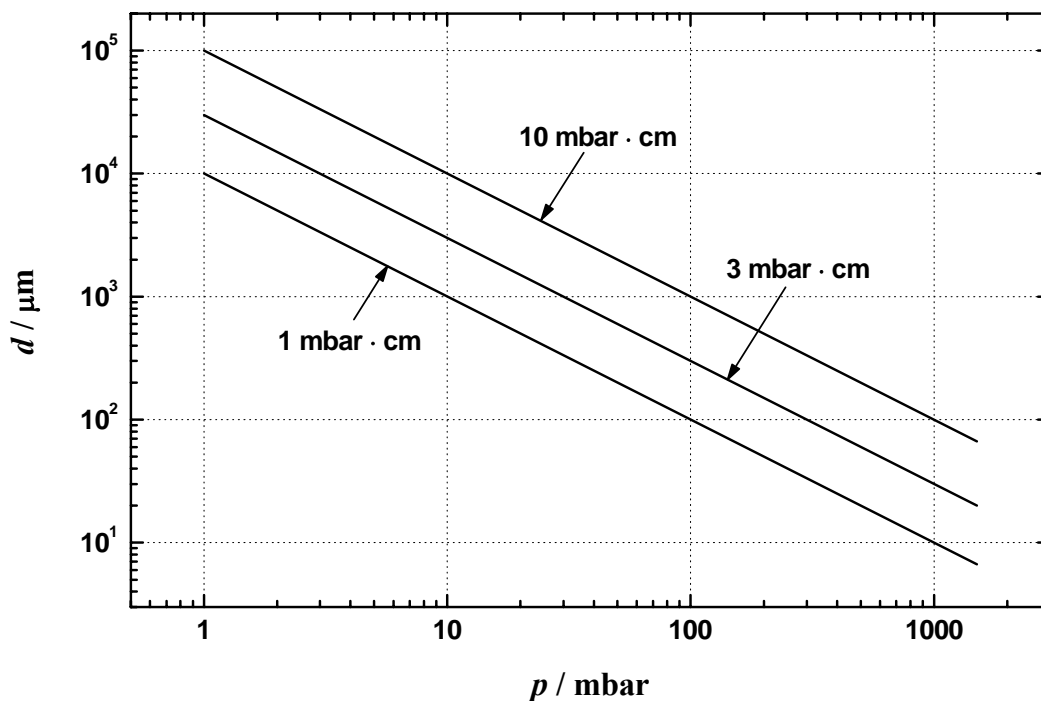


Abbildung 2.7: Graphische Darstellung des Elektrodenabstands d in Abhängigkeit vom Druck p gemäß des für Glimmentladungen gültigen Ähnlichkeitsgesetzes: $p \cdot d = \text{konstant}$.¹⁹

können.²¹ Ein weiteres Ähnlichkeitsgesetz nach S. C. Brown illustriert den anschaulichen Gebrauch von $E \cdot \lambda_e$ statt $p \cdot d$ wegen des diffusionskontrollierten Elektronenverlustprozesses bei Entladungen, die ein alternierendes Wechselfeld zur Energieeinkopplung nutzen. E ist invers proportional zu d und λ_e ist invers proportional zu p . Somit ist U_Z ebenso invers proportional zu $E \cdot \lambda_e$. Wenn das Produkt $E \cdot \lambda_e$ ebenso konstant gehalten wird wie $p \cdot d$, wird sich U_Z ebenfalls nicht ändern.⁴⁴

2.4. Hochfrequenzentladungen in MSE-Systemen

Wir haben gesehen, dass unter der Wirkung eines DC-Feldes ein Elektron beschleunigt wird, bis es mit einem Gasmolekül zusammenstößt. Nach dem Stoß wird das Elektron verlangsamt, denn die Driftbewegung in Feldrichtung wird bei jedem Stoß zerstört. Die Bewegung besteht folglich aus einer großen „statistischen“- und einer kleinen „Driftkomponente“. Die auf die Elektronen übertragene Energie ist eine Funktion von E/p mit dem elektrischen Feld E und dem Gasdruck p (siehe Kapitel 2.2). In einem AC-Feld, dessen Frequenz klein gegenüber der Stossfrequenz der Elektronen $\omega \ll \nu_m$ ist (dies ist etwa für RF-Entladungen der Fall), ist das Bild ähnlich. Wir beobachten während einer Schwingungsperiode viele Stöße. Das Elektron nimmt bei jedem Stoß Energie auf, bis es in der Lage ist, ein Molekül/Atom durch inelastischen Stoß zu ionisieren. Dabei kann die Tatsache, dass ein Elektron Energie vom Feld aufnehmen kann, gleichgültig, in welche Richtung es sich bewegt, am einfachsten so verstanden werden, dass die absorbierte Energie dem Quadrat des elektrischen Feldes, also unabhängig vom Vorzeichen, ist (ohmic heating). Bei Erhöhung der Anregungsfrequenz oder Verringerung des Drucks nimmt das Verhältnis ω / ν_m so zu, dass die Driftbewegung nicht mehr in Phase mit dem Feld bleibt. Ein freies Elektron schwingt sozusagen im Feld mit einer gegenüber der erregenden Welle um $\pi/2$ verschobenen Phase, und im zeitlichen Mittel wird keine Energie aufgenommen. Bei vielen Stößen pro Schwingung wird die vom Feld auf das Elektron übertragene Energie in elastische Stöße zwischen Elektronen und Molekülen/Atomen dissipiert. Der Anstieg der Durchbruchfeldstärke ist also für hohe Drücke auf die gleiche Ursache wie bei DC-Entladungen zurückzuführen. Bei steigendem Druck nimmt die mittlere freie Weglänge der Elektronen ab, folglich ist die kinetische Energie, die das Elektron zwischen zwei Stößen aufnehmen kann, geringer. Das Feld muss also umgekehrt proportional der mittleren freien Weglänge der Elektronen als auch dem Druck direkt proportional angepasst werden. Der in Kapitel 2.2 vorgestellte Townsend-Zündmechanismus gilt streng genommen nur für Gleichspannungsentladungen (insbesondere Glimmentladungen). Dieses Modell kann aber auch für Entladungen verwendet werden, die von einer Wechselspannungsquelle (sogar einer Hochfrequenzquelle) erzeugt werden. Dazu müssen aber bestimmte Bedingungen erfüllt sein. Bevor diese näher definiert werden, wird zuerst erläutert, was eine Hochfrequenzentladung allgemein von einer Gleichspannungsentladung unterscheidet.

2.4.1. Induktiver und Ohmscher Fall des Hochfrequenzplasmas

Betrachtet man bei einem niedrigen Gasdruck (unter 1 mbar) wieder das klassische Experiment zur Erzeugung von Gleichspannungsentladungen mit Elektrodenabständen d von mehreren mm bis cm und legt anstelle einer Gleichspannung eine hochfrequente Wechselspannung an, so bewegen sich die im Gas in geringer Anzahl immer anwesenden freien Ladungsträger mit der Frequenz ($f = \omega/2\pi$) des elektrischen Feldes:

$$E(t) = E_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (2.21)$$

Wird die Frequenz nicht zu hoch gewählt, gilt dies sowohl für Elektronen als auch für Ionen. Erhöht man die Frequenz jedoch auf einen Wert von mehreren MHz, so können die Ionen aufgrund ihrer gegenüber den Elektronen wesentlich höheren Masse und der damit verbundenen Trägheit mit zunehmender Frequenz den Richtungsänderungen des Feldes nicht mehr folgen. Sie werden dann gegenüber den Elektronen und den Gefäßdimensionen (Elektrodenabstand) als ruhend angesehen. Man kann deshalb alle folgenden Betrachtungen vereinfachend auf die Bewegung der Elektronen im Wechselfeld reduzieren.

Wenn sich freie Elektronen im Wechselfeld zwischen den Kondensatorplatten mit der Geschwindigkeit v bewegen, dann wird Ladung transportiert und es fließt ein Strom mit der Stromdichte

$$j_e = \langle v_e \rangle \cdot e \cdot n_e \quad (2.22)$$

mit n_e als Elektronendichte im Gas. Fließt ein Strom, dann existiert gleichzeitig ein Widerstand Z , der eine komplexe Größe ist und aus einem Realteil und einem imaginären Anteil besteht. Dadurch können zwei Grenzfälle definiert werden: Der induktive Fall und der (reine) ohmsche Fall.³⁷

Wird die Kammer ausreichend evakuiert, so dass ein sehr niedriger Druck vorherrscht, oder die Frequenz des Wechselfeldes stark erhöht, dann können die Stoßprozesse der Elektronen mit anderen Teilchen vernachlässigt werden. Freie Ladungsträger der Masse m und der Ladung e gehorchen im longitudinalen Wechselfeld der Bewegungsgleichung.

$$m \cdot \frac{d^2 z}{dt^2} = e \cdot E_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (2.23)$$

mit der Amplitude der Feldstärke $E_0 = E_{eff} \cdot \sqrt{2}$ in z -Richtung. Als Lösung erhält man

$$z = -\frac{e \cdot E_0}{m \cdot \omega^2} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (2.24)$$

mit der Geschwindigkeit $v = dz/dt$:

$$v = -\frac{e \cdot E_0}{m \cdot \omega} \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (2.25)$$

Gegenüber dem die Bewegung verursachenden elektrischen Feld E und der Bewegung der Elektronen v tritt ein Phasenwinkel von 90° auf, die Spannung eilt dem Strom voraus (induktiver Fall). *Abbildung 2.8* illustriert dies. Als Folge nehmen die Elektronen im zeitlichen Mittel keine Energie aus dem Feld auf und der Strom ist ein reiner Verschiebungsstrom.

Erhöht man den Druck, so finden Stöße der Elektronen mit Neutralteilchen statt. Die Elektronen werden durch die Stöße abgebremst und die Schwingung der Elektronen im Wechsel-feld, repräsentiert durch die Schwingungsgleichung 2.23, wird durch die Stöße gedämpft. Die Bewegungsgleichung muss um einen druckabhängigen Reibungsterm erweitert werden.³⁶⁻³⁸

$$m \cdot \frac{d^2 z}{dt^2} + m \cdot \langle v_m \rangle \cdot \frac{dz}{dt} = e \cdot E_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (2.26)$$

Dabei ist im Reibungsterm v_m die mittlere Impulsübertragungsfrequenz, welche eine Funktion der druckabhängigen Gasdichte n_0 , der Relativgeschwindigkeit v_{rel} und des Impulsübertragungsquerschnittes σ_m ist.³⁸

$$\langle v_m \rangle = n_0 \cdot \langle v_{rel} \rangle \cdot \sigma_m \quad (2.27)$$

Die Relativgeschwindigkeit geht hier gemittelt ein:
$$\langle v_{rel} \rangle = \left(\frac{8 \cdot k \cdot T_n}{\pi \cdot \mu} \right) \quad (2.28)$$

Der Impulsübertragungsquerschnitt σ_m kann durch den wesentlich bekannteren und häufiger tabellierten Stoßquerschnitt σ angenähert werden. Dann wird v_m aus Gleichung 2.27 zum Lorentz-Kollisionsterm v_c ($v_m = v_c$).³⁶ Da dieser Term ebenfalls eine gemittelte Größe ist, liefert die Lösung von Gleichung 2.26 nur Amplituden, die auf einem gemittelten Reibungsterm beruhen.

Man erhält als Lösung die Schwingungsgleichung der Ladungsträger im Wechselfeld, welche Stöße auf ihrem Weg zur Gegenelektrode erfahren:

$$z = -\frac{e \cdot E_0 \cdot v_c}{m \cdot \omega \cdot (\omega^2 + v_c^2)} \cdot \cos(\omega \cdot t) - \frac{e \cdot E_0}{m \cdot (\omega^2 + v_c^2)} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (2.29)$$

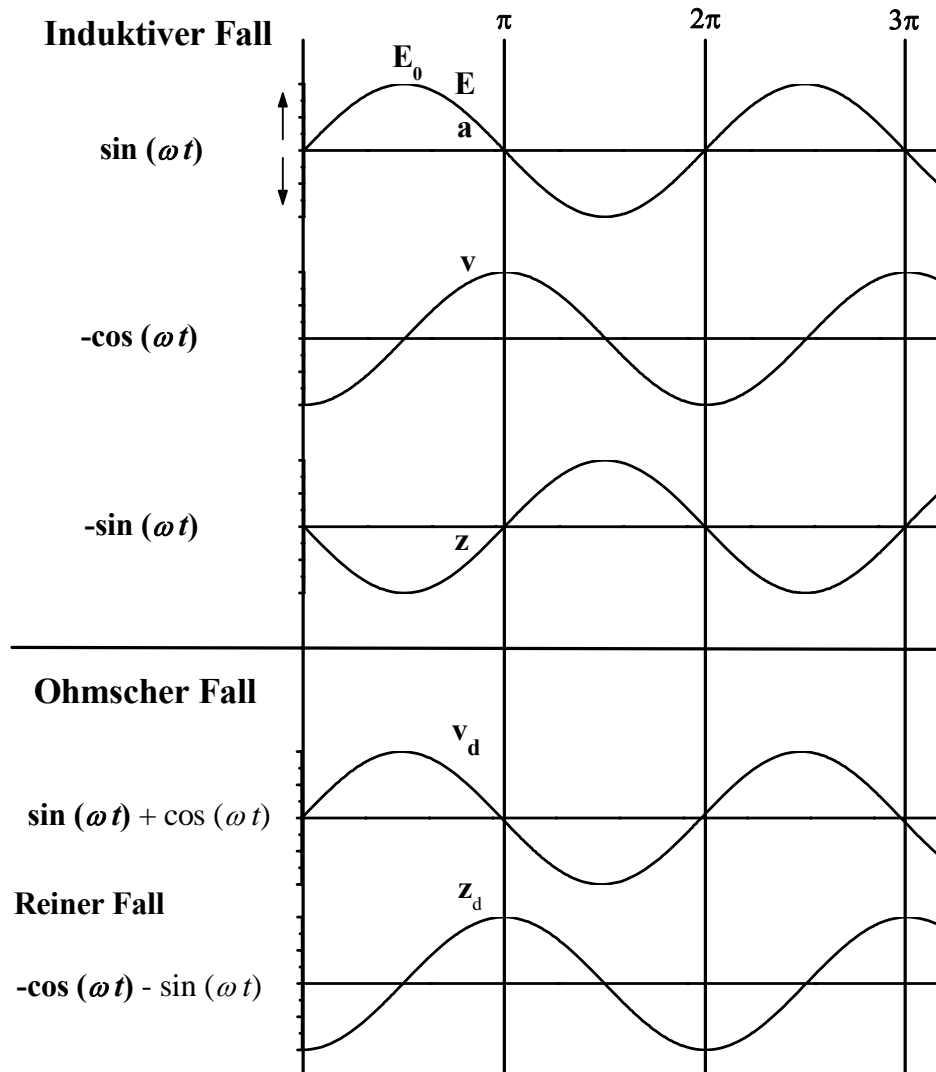


Abbildung 2.8: Induktiver und Ohmscher Fall eines Hochfrequenzplasmas. Induktiver Fall: Feldstärke E in Phase mit Beschleunigung a ; Geschwindigkeit v um 90° phasenverschoben; Schwingungsamplitude z . Ohmscher Fall: Geschwindigkeit und Schwingungsamplitude mit Reibungsdämpfung v_c . Im Graph ist der reine ohmsche Fall dargestellt: Die Stromdichte j ist in Phase mit dem Feld E .

Leitet man diese Gleichung ab, so erhält man die Momentangeschwindigkeit v unter Berücksichtigung der Reibungsdämpfung analog zur Gleichspannungsentladung

$$v = \frac{e \cdot E_0 \cdot v_c \cdot \sin(\omega \cdot t)}{m \cdot (\omega^2 + v_c^2)} - \frac{e \cdot E_0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega \cdot t)}{m \cdot (\omega^2 + v_c^2)} \quad (2.30)$$

bzw. über die Nullwerte der Ableitung die Schwingungsamplitude z_0

$$z_0 = \frac{e \cdot E_0}{m \cdot \omega \cdot \sqrt{\omega^2 + v_c^2}} \quad (2.31)$$

Aus Gleichung 2.30 ist ersichtlich, dass die Bewegung des Elektrons aus der im induktiven Fall vorliegenden Phasenverschiebung von 90° gerät, wenn ein Elektron mit einem anderen Teilchen zusammenstößt. Durch diese Abweichung kann das Elektron nun Energie aus dem Hochfrequenzfeld aufnehmen, und im Plasma treten dadurch erste ohmsche Verluste auf (ohmscher Fall). Weitere Stoßprozesse erlauben es dem Elektron, weitere Energie aus dem elektrischen Feld aufzunehmen, bis schließlich die kinetische Energie des Elektrons ausreicht, um Neutralteilchen zu ionisieren. Letztendlich findet analog zur Gleichspannungsentladung eine lawinenartige Vermehrung der Ladungsträger und eine Zündung des Plasmas statt. Im Gegensatz zum rein induktiven Verhalten der Dunkelentladung bei sehr niedrigen Drücken kann das Plasma durch die stoßverursachte Phasenverschiebung kontinuierlich Energie aus dem Feld aufnehmen.³⁴

Bei hohen Drücken wird das Verhalten der Entladung vollständig durch Stöße bestimmt. Der zweite Term der beiden Gleichungen 2.29 und 2.30 wird mit zunehmendem Druck immer kleiner gegenüber dem ersten Term. Wenn die Bewegung der Elektronen im Wechselfeld nur noch durch den ersten Term beschrieben wird, dann ist die Stromdichte j in Phase mit dem Feld E . Wie in *Abbildung 2.8* verdeutlicht handelt es sich dann um den reinen ohmschen Fall.

2.4.2. MSE-System: Schaltbild der Entladung

Für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente gilt der reine ohmsche Fall, da die verwendeten hohen Drücke von 100 mbar bis 1000 mbar den ersten Term in Gleichung 2.29 und Gleichung 2.30 sehr groß gegenüber dem zweiten Term werden lassen. Die Kondensatorspannung U_C und der Plasmastrom I_P sind in Phase, d.h. dass man das MSE-System als Parallelschaltung aus Kondensator und Plasmawiderstand R_P annehmen darf. *Abbildung 2.9.a* zeigt das Schaltbild der Entladung, wobei der zum MSE-System in Reihe geschaltete Widerstand R den Widerstand aller Zuleitungen zur Kondensatoroberfläche zusammenfasst. Der Gesamtwiderstand der Schaltung, die Impedanz Z ist eine komplexe Größe.

$$Z = R + \left(\frac{1}{R_P} + i \cdot \omega \cdot C \right)^{-1} = \frac{U_{eff}}{I_{eff}} = \frac{U}{I} \quad (2.32)$$

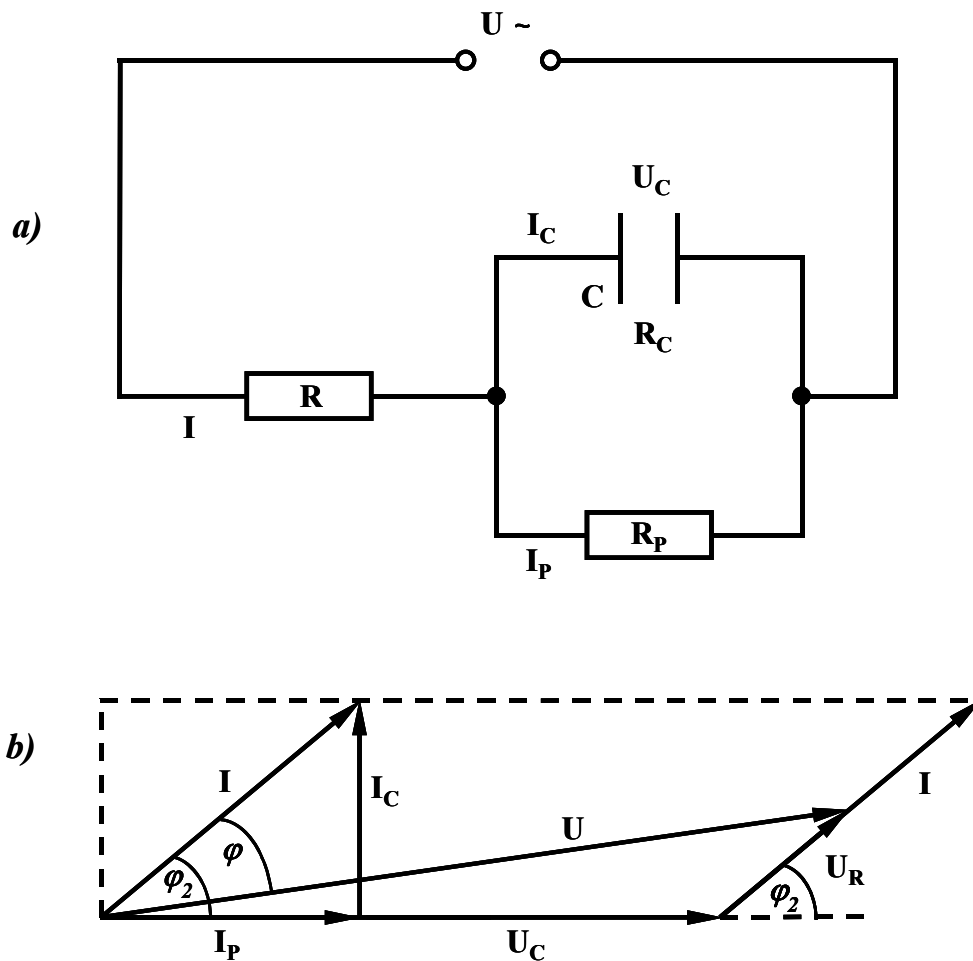


Abbildung 2.9: Hochfrequenzentladung im MSE-System: a) Schaltbild b) Zeigerdiagramm.

Z ist der Quotient aus U_{eff} und I_{eff} . Da im Rahmen dieser Arbeit nur Wechselspannungsquellen zum Einsatz kamen, wird in den weiteren Ausführungen auf den Index *eff* verzichtet und vorausgesetzt, dass ausschließlich effektive Größen verwendet werden, sofern diese nicht anders gekennzeichnet sind. Gleichung 2.33 berechnet den Betrag von Z :

$$|Z| = \sqrt{\frac{(R + R_p)^2 + R^2 \cdot (\omega \cdot R_p \cdot C)^2}{1 + (\omega \cdot R_p \cdot C)^2}} \quad (2.33)$$

Um R_C bzw. C und R_P bestimmen zu können, während das Plasma gezündet ist, benötigen wir noch eine zweite Gleichung (R und Z sind bekannt), welche den Phasenwinkel φ zwischen U und I definiert (φ ist wie $|Z|$ im Experiment bestimmbar):⁴⁵

$$\tan \varphi = \frac{\text{Im } Z}{\text{Re } Z} = -\frac{\omega \cdot R_p^2 \cdot C}{R + R \cdot (\omega \cdot R_p \cdot C)^2 + R_p} \quad (2.34)$$

Daraus ergibt sich für C :

$$C = \frac{Z \cdot \sin^2 \varphi \cdot \left(-2 \cdot R \cdot Z \cdot \cot \varphi + (R^2 + Z^2) \cdot \sqrt{\sin^{-2} \varphi} \right)}{\omega \cdot \left(R^4 + Z^4 - 2 \cdot R^2 \cdot Z^2 \cdot \cos(2 \cdot \varphi) \right)} \quad (2.35)$$

und für R_P :

$$R_p = -\frac{-2 \cdot R^3 + 2 \cdot R \cdot Z^2 \cdot \cos(2 \cdot \varphi) + Z \cdot (-R^2 + Z^2) \cdot \sqrt{\sin^{-2} \varphi} \cdot \sin(2 \cdot \varphi)}{-2 \cdot R^2 + Z^2 + Z^2 \cdot \cos(2 \cdot \varphi)} \quad (2.36)$$

Abbildung 2.9.b veranschaulicht in einem in der Elektrotechnik häufig verwendeten Zeigerdiagramm, welches aus der Schaltung abgeleitet wurde, die mathematischen Beziehungen zwischen den verschiedenen vektoriellen Größen. Die Zusammenfassung von Zeigern erfolgt nach den Regeln der Vektoraddition, z.B.:⁴⁵

$$U = \sqrt{U_R^2 + U_C^2 + 2 \cdot U_R \cdot U_C \cdot \cos \varphi_2} \quad (2.37)$$

Weitere Größen ergeben sich ebenfalls aus der Trigonometrie:

$$U_R = I \cdot R \quad (2.38)$$

$$I_P = I \cdot \cos \varphi_2 \quad (2.39)$$

$$U_C = I_P \cdot R_P = R_P \cdot I \cdot \cos \varphi_2 \quad (2.40)$$

Mit den Gleichungen 2.37, 2.38 und 2.40 kann man den Winkel φ_2 bestimmen

$$\cos \varphi_2 = \sqrt{\frac{-R^2 + Z^2}{R_p \cdot (2 \cdot R + R_p)}} \quad (2.41)$$

welcher mit Gleichung 2.39 den Plasmastrom I_P liefert, der für die Berechnung des Leistungseintrags in das Plasma wichtig ist.

Bevor das Plasma gezündet wird, ist R_P gegenüber R_C sehr groß, so dass sich die Schaltung in *Abbildung 2.9.a* zu einer Reihenschaltung aus dem Widerstand R und dem Kondensator C vereinfacht. Man kann dann R und C sehr einfach aus den folgenden Gleichungen bestimmen, welche aus dem Widerstandsdiagramm zur Reihenschaltung (nicht dargestellt) abgeleitet wurden:⁴⁵

$$R = Z \cdot \cos \varphi \quad (2.42)$$

$$C = \frac{1}{\omega \cdot Z \cdot \sin \varphi} \quad (2.43)$$

2.4.3. Diffusions- und driftbestimmte Zündung einer Hochfrequenzentladung

Bei einem stationär betriebenen HF-Plasma müssen aufgrund von Verlustprozessen unter Aufnahme von Wirkleistung aus dem Hochfrequenzfeld ständig Ladungsträger neu im Plasmavolumen erzeugt werden.

In einer DC Entladung bewegen sich die Ladungsträger mit einer konstanten Driftgeschwindigkeit v_d zu den Elektroden. Die Entladung der Ladungsträger ist an der Elektrodenoberfläche der dominierende Verlustprozess im Vergleich zu der Rekombination an den Wänden des Plasmareaktors. Diese Verluste werden allerdings teilweise durch die Erzeugung von Sekundärelektronen an der Kathodenoberfläche kompensiert (siehe Kapitel 2.2.1). Diese Oberflächenprozesse werden zum so genannten γ -Regime zusammengefasst,^{46,47} und die DC-Entladung als driftkontrolliert bezeichnet.³⁸

Bei Radiofrequenzplasmen verringert sich mit zunehmender Frequenz der Verlustbeitrag der Entladung der Ladungsträger an den Elektroden, bis er die Größenordnung der Verluste durch Rekombination erreicht oder unterschreitet. Der wesentliche Verlustprozess einer HF-Entladung besteht in der ambipolaren Diffusion der Ladungsträger (dies bezeichnet eine

mittelschnelle, gemeinsame Diffusion beider Ladungsträgersorten) zu den Wänden des Plasmareaktors, wo nachfolgend Rekombinationsprozesse ablaufen. Man bezeichnet die Hochfrequenzentladung daher als diffusionsbestimmt.³⁸

S. C. Brown⁴⁴ formulierte den HF-Entladungsmechanismus analog zum DC-Townsend-Mechanismus. Um ein Radiofrequenzplasma zu zünden, müssen alle im Gasvolumen durch Stoßionisation erzeugten Elektronen den Verlustprozess durch Diffusion und nachfolgende Rekombination wenigstens kompensieren. Die Verlustbeiträge fallen bei Gleichspannung wesentlich stärker aus. Deshalb sinken mit zunehmender Frequenz die zur Zündung und Aufrechterhaltung eines Plasmas erforderlichen Wechselspannungswerte gegenüber den Gleichspannungswerten.^{11,48} Immer neue Ladungsträger werden ausschließlich im Gasvolumen erzeugt; das α -Regime dominiert.^{46,47}

Verringert man nun die Elektrodenabstände d bis in den μm -Bereich, so muss man die Frage erörtern, ob, wie in Kapitel 2.4.1 angenommen, die Ionen immer noch gegenüber den Elektronen als ruhend betrachtet werden dürfen. Denn wenn gilt, dass die Schwingungsamplitude z_0 der Elektronen im elektrischen Wechselfeld (siehe Gleichung 2.31) größer als $d/2$ ist, dann ist die Hochfrequenzentladung nicht mehr diffusionsbestimmt, sondern analog zur Gleichspannungsentladung driftbestimmt.³⁸ Gilt diese Bedingung sogar für die Ionen, d.h. sie driften zwischen den Elektroden hin und her und erreichen selbst in großen Anteilen die Elektroden innerhalb einer Halbperiode einer Schwingung, so kann man auch für die Hochfrequenzentladungen den Townsend-Zündmechanismus für Gleichspannungsentladungen als Zündmodell verwenden. In diesem Fall tritt die Entladung der Ladungsträger als wesentlicher Verlustprozess wieder in den Vordergrund und die Zündspannungen sind wesentlich höher als bei der diffusionsbestimmten HF-Entladung.³⁸ In einer Radiofrequenzentladung erfolgt der Übergang vom α -Regime (diffusionsbestimmt) zum γ -Regime (driftbestimmt) in Helium und bei einem Elektrodenabstand von $d = 70 \mu\text{m}$ bei Atmosphärendruck beispielsweise oberhalb von 70 MHz.⁴⁶ Mit einem Elektrodenabstand von $d = 35 \mu\text{m}$ erfolgt der Übergang erst oberhalb einer Frequenz von 140 MHz.¹¹ Der Übergang zum γ -Regime wird von einem starken Ansteigen der Zündspannung als auch der Brennspannung begleitet.^{11,46} Man muss dabei allerdings beachten, dass die Schwingungsamplituden der Ionen von den erforderlichen Zündfeldstärken, dem Druck, der Temperatur, dem Stoßquerschnitt und der Masse der verschiedenen Gase abhängen. Die Zündfeldstärken wiederum hängen von anderen gas-spezifischen Parametern ab (Ionisierungsenergie, Freiheitsgrade, Anregungszustände etc.).

Deshalb muss für jedes Gas einzeln ermittelt werden, inwieweit das Townsend-Modell dem realen Zündmechanismus entspricht.

2.4.4. RF-Schilde und Plasmaschwingungen

Bei niedrigen Frequenzen, man kennt es von den Glimmlampen, ist bekannt, dass das Glimmen im Takt der Frequenz an beiden Elektroden auftritt. Die Entladung wird also gezündet und erlischt wieder und zwar deswegen, weil die Erzeugungsgeschwindigkeit der Ladungsträger niedriger ist als deren Verlustrate. Die Grenze, ab der ein Plasma mit dem Auge wahrgenommen scheinbar permanent brennt, liegt bei einigen zehn Hz. Unterhalb dieser Frequenz verhält sich das Plasma wie eine DC-Entladung mit schnell wechselnder Polarität, was durch Methoden mit genügend hoher Zeitauflösung nachgewiesen werden kann.

Wenden wir uns nun Vorgängen an den Elektroden zu. Bei der Beschreibung der sich zeitlich ändernden Entladung der Elektrode darf nicht außer Acht gelassen werden, dass die Massen der Ladungsträger sich stark unterscheiden. Die Beschleunigung a , die ein Feld E auf ein geladenes Partikel der Masse m ausübt ist dieser umgekehrt proportional ($a = e \cdot E / m$). Je leichter das geladene Teilchen ist, umso größer ist die Stromdichte bei gegebenem Feld oder desto kleiner ist das benötigte Feld, um einen gewissen Strom zu erzeugen. Elektronen und Ionen bewegen sich also unabhängig voneinander, es wird eine Ladungstrennung verursacht, wodurch starke Felder entstehen, die elektrostatische Schwingungen erzeugen. Werden die Elektronen eines quasineutralen Plasmas relativ zu den Ionen verschoben, dann entsteht durch die Ladungstrennung ein elektrisches Feld E , welches die Elektronen in ihre ursprüngliche Lage zurückzieht:^{49,50,51}

$$e \cdot E = m_e \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} \quad (2.44)$$

Beschreibt man E durch Supersposition von Wellen der Form $E(r) \cdot e^{j(\omega t)}$, dann erhält man durch Integration

$$r = -\frac{e}{m_e \cdot \omega^2} \cdot E \quad (2.45)$$

Damit ergibt sich die elektrische Polarisierung

$$P = N_e \cdot e \cdot r = -\frac{n_e \cdot e^2}{m_e \cdot \omega^2} \cdot E \quad (2.46)$$

und die elektrische Verschiebung

$$D = \varepsilon_0 \cdot E + P = \varepsilon_0 \cdot E \cdot \left(1 - \frac{n_e \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot m_e \cdot \omega^2}\right) = \varepsilon_0 \cdot E \cdot \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) \quad (2.47)$$

mit

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot m_e}} \quad (2.48)$$

der so genannten Plasmafrequenz oder Elektronenfrequenz in Hz. Da in Gleichung 2.48 außer n_e nur Konstanten enthalten sind, ist

$$\omega_p = 8.98 \cdot 10^3 \cdot \sqrt{n_e} \quad (2.49)$$

Mit dieser Frequenz würde das Plasma dämpfungslos um die Gleichgewichtslage schwingen. Gedämpft werden die Schwingungen durch Stöße der Elektronen mit Molekülen und Atomen. Damit derartige Schwingungen überhaupt angeregt werden können, muss offenbar die Stoßfrequenz ν_C (siehe Gleichung 2.27) klein sein gegenüber der Plasmafrequenz ω_p . Das Produkt aus der Debye-Länge λ_D und der Plasmafrequenz ω_p ergibt:

$$\sqrt{\frac{\varepsilon_0 \cdot k \cdot T_e}{n_e \cdot e^2} \cdot \frac{n_e \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot m_e}} = \sqrt{\frac{k \cdot T_e}{m_e}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot v_w \quad (2.50)$$

mit v_w als der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit am Maximum der Maxwell-Boltzmann Verteilung. Das bedeutet, dass Ladungen im Plasma nur in einem Bereich verschoben werden, der in der Größenordnung der Debye-Länge liegt.

Wie aus Gleichung 2.1 hervorgeht, ist die Elektronengeschwindigkeit deutlich höher als die der Ionen. Dies hat die praktische Konsequenz, dass die Elektronen von den Wänden bedeutend häufiger eingefangen werden. Dabei bleibt eine positive Raumladung im Plasma zurück, die wegen der Debye-Abschirmung nicht über das Plasma verteilt werden kann. Im Gegenteil wird dieser Potentialunterschied über die Entfernung einer Debye-Längen aufgebaut. Da hier die Ladungsträgerdichte sehr kleine Werte annimmt, können starke Felder auftreten, ohne dass hohe Ströme fließen, was im Plasma bei Dichten der Ladungsträger von 10^{16} m^{-3} - 10^{19} m^{-3}

nicht mehr möglich ist. Das entstehende Potential bezeichnet man als Wandpotential. Die Schicht selbst wird als Schild bezeichnet. Die Funktion des Schildes ist die Bildung einer Potentialbarriere, so dass die Elektronen elektrostatisch gebunden werden. Bei Anregungsfrequenzen oberhalb der Plasmafrequenz der Ionen kann folglich ein Anodenschild wegen der Trägheit der Ionen nicht mehr auftreten, und der Kathodenschild ist über die gesamte Periode der Schwingung ausgeprägt, und zwar über jeder Fläche, die dem Plasma ausgesetzt ist. Legt man deswegen ein hochfrequentes Wechselfeld an die Elektroden einer Entladung, werden die Stromdichten der Elektronen und Ionen zur Elektrode hin sehr unterschiedlich sein. Zunächst überwiegt die elektronische Stromdichte, bis sich die Elektrode so weit negativ aufgeladen hat, dass die Stromdichte der positiven und negativen Ladungsträger im zeitlichen Mittel gleich groß geworden ist. Eine sinusförmige Wechselspannung oszilliert schließlich nicht mehr um Null, sondern um einen negativen Wert. Dieses „dynamische“ Gleichgewicht lässt sich vereinfachend so beschreiben, dass als Konsequenz dieser negativen Aufladung („DC-Offset“) die Elektrode nahezu unaufhörlich mit Ionen einer allerdings relativ niedrigen Stromdichte beschossen wird. Die positive Stromdichte ist nun unabhängig von der Phase geworden, also zeitlich konstant. Damit stellt der Schild eine positive Raumladungszone dar.

Die negative Glühzone liegt also auf bedeutend positiverem Potential, weil wegen der größeren Beweglichkeit der Elektronen diese sofort von den Elektrodenschilden abgesaugt werden, sobald sie gegenüber der Glühzone positiver geladen sind. Dies erzeugt eine Verringerung der im Takt der Wechselfrequenz schwingenden Elektronendichte, angefangen von den Dunkelräumen bis zur Glühzone, was bedingt, dass der geringe Leitungsstrom in den Schilden fast ausschließlich von den Ionen getragen wird. In den Schilden ist nahezu der gesamte Strom elektronischer Verschiebungsstrom. Es findet also im Wesentlichen kein Ladungstransport statt, oder die HF Stromdichte ist wesentlich höher als die Stromdichte der Ionen. Da im Dunkelraum die Konzentration der positiven Ladungsträger zeitlich konstant ist, ist auch dessen sichtbare äußere Grenze genauso scharf gezogen wie in einer DC-Entladung, obwohl die elektronische Schildgrenze oszilliert.

Die Eigenschaften von kapazitiv gekoppelten HF-Entladungen werden also wesentlich durch die Elektrodenschilder bestimmt. Ohne HF-Felder ist zwar auch eine Grenze zwischen dem quasineutralen Plasma und der es begrenzenden geerdeten Oberfläche vorhanden, jedoch ist diese Schicht, der Schild, sehr dünn, und der Spannungsabfall, das Schildpotential, ist einige kT_e/e groß. In RF-Entladungen dagegen erreicht das Gleichspannungspotential einige hundert

Volt, zusätzlich vergrößert sich die Schilddicke auf eine Debye-Länge, weil das Plasma gleichrichtend wirkt. Darüber hinaus gilt auch für den HF-Fall, dass die relative Stärke des Schildfeldes mit steigender Anregungsfrequenz und mit zunehmender Stoßfrequenz (Druckerhöhung) abnimmt. Die Debye-Länge λ_D ist also die charakteristische Dicke mehrerer, vom Erscheinungsbild des Plasmas abweichender, Schichten, die sich zwischen dem Plasma und der Elektrode ausbildet. Ist es möglich diese Schichtdicke zu messen, sind Aussagen über das Verhältnis von Elektronentemperatur und -dichte möglich.³⁶ Dies wird in Kapitel 4.1.2 durchgeführt.

2.5. Spektroskopische Grundlagen⁵²

Kennzeichen jeder Art der optischen Spektroskopie ist die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie. Durch Absorption eines oder auch mehrerer Photonen wird das betrachtete System in ein höheres Energieniveau überführt. Diese Anregung kann zwischen verschiedenen Rotations- oder Schwingungszuständen oder auch zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen erfolgen. Licht kann als sich ausbreitende elektromagnetische Welle beschrieben werden. Dabei stehen die Feldvektoren des \mathbf{E} - und \mathbf{B} -Feldes senkrecht aufeinander. Die Energie kann aber, im Widerspruch zur klassischen Wellentheorie, nur in diskreten Energiepaketen, den Quanten, übertragen werden. Die Energie eines solchen Quants hängt dabei von der Frequenz der elektromagnetischen Welle ν ab:

$$E = h \cdot \nu \quad (2.51)$$

Wenn diese Energie der Differenz zweier Energieniveaus des Systems entspricht, kann prinzipiell eine Anregung erfolgen:

$$\Delta E = E'' - E' = h \cdot \nu \quad (2.52)$$

Es entspricht hierbei der Konvention den energetisch niedrigeren Zustand mit E'' und den energetisch höheren mit E' zu kennzeichnen. Damit tatsächlich eine Anregung erfolgt, muss noch eine weitere Bedingung erfüllt sein. Nur wenn das Übergangsdipolmoment \mathbf{R} ungleich Null ist, erfolgt die Anregung. Dieses erhält man durch Anwendung des Operators des elektrischen Dipolmomentes $\boldsymbol{\mu}$ auf die am Übergang beteiligten Zustände und nachfolgende Integration:

$$R = \langle \psi' | \boldsymbol{\mu} | \psi'' \rangle \quad (2.53)$$

Des Weiteren lässt sich aus dem Übergangsdipolmoment auf die Intensität des entsprechenden Überganges schließen. Dieser ist dem Quadrat des Übergangsmomentes proportional.

2.6. Das Stickstoffmonoxid

Stickstoffmonoxid (NO) ist unter Normalbedingungen ein farbloses, sehr giftiges Gas, welches bei -164°C erstarrt und bei -151.7°C siedet. Es spielt eine wichtige Rolle in der Atmosphärenchemie, vor allem bei der Generierung von Ozon in der Troposphäre. Der Nobelpreis für Medizin ging im Jahre 1998 an Ignarro, Murad und Furchgott für die Identifizierung von NO

als Botenstoff im menschlichen Körper, um beispielsweise den Blutdruck durch Gefäßerweiterung zu regulieren. Außerdem beteiligt sich NO an der Immunabwehr von Säugetieren. Der Hauptteil des in der Atmosphäre enthaltenen Stickstoffmonoxids entsteht bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe. Großtechnisch wird es mittels Lichtbogen aus den Elementen, oder durch katalytische Ammoniakverbrennung gewonnen und dient als Zwischenprodukt bei der Salpetersäureherstellung.⁵³

2.6.1. Elektronenstruktur

Das NO-Molekül verfügt über ein ungepaartes Elektron und liegt bis 450 °C als metastabiles Radikal vor, oberhalb dieser Temperatur zerfällt es in die Elemente. Das ungepaarte Elektron besetzt eines der antibindenden $2\pi^*$ -MO's, daraus resultiert eine Bindungsordnung von 2,5.

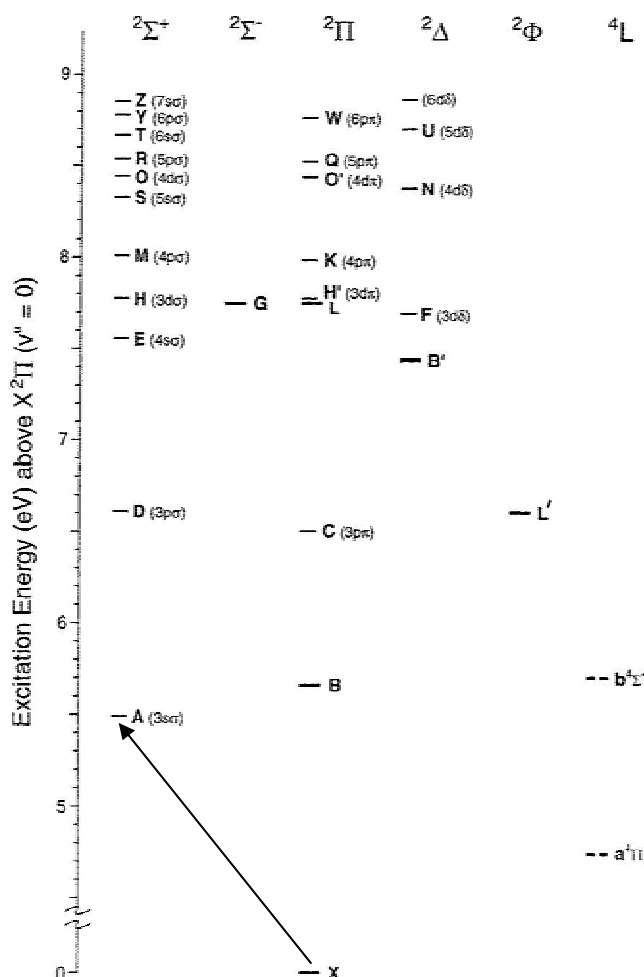


Abbildung 2.10: Darstellung der relativen Energie der ersten 28 angeregten Zustände des NO-Moleküls, der untersuchte Übergang ist gekennzeichnet (Pfeil).⁵⁴

Der elektronische Grundzustand ergibt sich zu $^2\Pi_{\Omega}$. *Abbildung 2.10* zeigt die energetische Lage der ersten 28 angeregten bindenden Zustände des NO-Moleküls, relativ zum Grundzustand. Bei der Untersuchung von Verbrennungsprozessen wird in der Regel der $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0,0) Übergang bei 226 nm (so genannte γ -Bande) verwendet, da diese Wellenlänge einfach durch Verwendung eines frequenzverdoppelten Farbstofflasers erhalten werden kann. Für die wesentlich intensiveren Übergänge im Vakuum-UV existieren keine geeigneten Lichtquellen (siehe *Abbildung 2.11*).

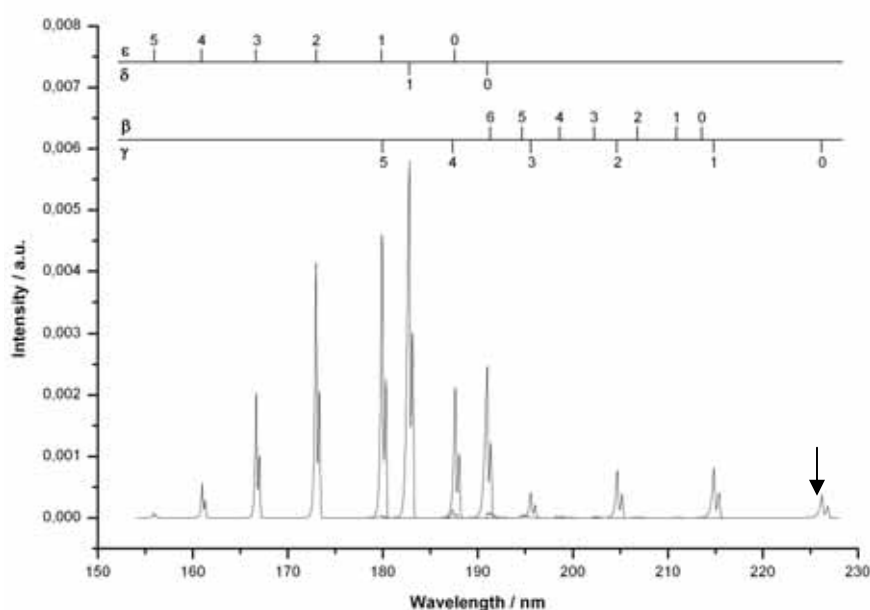


Abbildung 2.11: UV-Spektrum des NO-Moleküls, untersucht wird der 0,0-Übergang der γ -Bande bei 226 nm (Pfeil).

2.6.2. Wechselwirkung zwischen Schwingung, Rotation und elektronischem Zustand⁵²

Da beim LIF-Experiment ein elektronischer Übergang angeregt wird und die Rotationsfeinstruktur aufgelöst werden kann, sollen diese Wechselwirkungen beschrieben werden. Die elektronische Anregung hat Auswirkungen auf Schwingung und Rotation. In den meisten Fällen wird die Bindung durch die Anregung geschwächt, die Schwingungswellenzahl der Bindung sinkt. Das NO-Molekül zeigt das gegenteilige Verhalten, die Schwingungswellenzahl steigt von $1904,135\text{ cm}^{-1}$ auf $2374,372\text{ cm}^{-1}$ an, da ein antibindendes Valenzelektron in ein nicht-bindendes Rydbergorbital angeregt wird (siehe *Abbildung 2.10*). Berücksichtigt man Wechselwirkungen zwischen elektronischer-, Vibrations- und Rotationsenergie ergibt sich folgende exaktere Beschreibung der Energieniveaus eines zweiatomigen Moleküls bezogen auf das Minimum der jeweiligen elektronischen Potentialfläche:

$$S(v, J) = (v + \frac{1}{2}) \cdot \tilde{\nu} - (v + \frac{1}{2})^2 \cdot x_{eq} \cdot \tilde{\nu} + B \cdot J \cdot (J + 1) - D_J \cdot J^2 \cdot (J + 1)^2 - \alpha_e \cdot (v + \frac{1}{2}) \cdot J \cdot (J + 1) \quad (2.54)$$

Der erste Term entspricht der Schwingungsanregung eines harmonischen Oszillators. Der zweite Term berücksichtigt das reale Potential (bei sehr kleinen Auslenkungen ist die rücktreibende Kraft größer als vorhergesagt. Der Abstand kann nicht beliebig klein werden, da die Teilchen ein Eigenvolumen haben). Bei sehr großen Auslenkungen läuft die rücktreibende Kraft gegen einen Grenzwert (Dissoziation). x_{eq} ist die Anharmonizitätskonstante. Der dritte Term entspricht der Anregung eines starren Rotators. Der vierte Term berücksichtigt die Dehnung der Bindung (Erhöhung des Trägheitsmoments) in hohen Rotationszuständen. D_J ist der Zentrifugaldehnungskoeffizient. Der fünfte Term beschreibt schließlich die Wechselwirkungen zwischen Schwingungsbewegung und Rotation. Im Laufe einer Schwingung ändert sich ständig die Bindungslänge und damit das Trägheitsmoment. Dieses wiederum beeinflusst die Rotationsgeschwindigkeit. α_e ist die so genannte Vibrations-Rotationskopplung.

2.6.3. Auswahlregeln⁵²

Die Wechselwirkung von Licht mit Materie unterliegt gewissen Regeln. Diese lassen sich oft auf aus der klassischen Physik bekannte Prinzipien wie das der (Dreh-) Impulserhaltung zurückführen.

(1) Drehimpulserhaltung

Bei der Wechselwirkung von Licht mit Materie nimmt ein Atom Energie in Form eines oder mehrerer Photonen auf. Das Photon gehört zur Klasse der Bosonen, diese besitzen einen Spin von 1. Der damit verbundene Drehimpuls muss bei Absorption des Photons erhalten bleiben. Daraus folgt, dass sich der Gesamtdrehimpuls des Moleküls nach Betrag **oder** Richtung ändern muss.

$$\text{Regel 1} \quad \Delta J = -1, (0), +1$$

Der Fall $\Delta J = 0$ ist dabei nur dann möglich, wenn sich die Rotationsachse ändert ($\Delta K \neq 0$), oder wenn die Elektronenbewegung einen Beitrag zum Gesamtdrehimpuls leistet ($\Delta L \neq 0$). Weiterhin ist $\Delta J = 0$ verboten wenn $J' = J'' = 0$.

(2) Interkombinationsverbot

Der Gesamtspin des Moleküls muss erhalten bleiben.

Regel 2 $\Delta S = 0$

Damit ergibt sich unter Berücksichtigung von Regel 1 eine weitere Gesetzmäßigkeit: Der Bahndrehimpuls muss sich in Betrag oder Richtung ändern.

Regel 3 $\Delta L = -1, (0), +1$

Für den Fall $\Delta L = 0$ gelten dieselben Einschränkungen wie für den Gesamtdrehimpuls. Für hohe J steht noch ein weiterer Weg den Spin des Photons „unterzubringen“ offen:

Regel 4 $\Delta N = -1, (0), +1$

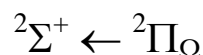
Auch hierfür gelten die oben genannten Einschränkungen bei $\Delta N = 0$.

(3) Änderung der Parität

Die Parität der am Übergang beteiligten Zustände muss sich bei der Absorption eines Photons ändern.

Regel 5 $+ \leftrightarrow -$

Betrachten wir nun die Gültigkeit dieser Auswahlregeln beim untersuchten Übergang:



Die Drehimpulserhaltung ist für diesen Übergang gegeben, da $\Delta L = -1$. Weiterhin ist das Interkombinationsverbot erfüllt, da die Multiplizität erhalten bleibt. Regel Nummer 1 liefert die Information zwischen welchen Rotationsniveaus eine Anregung möglich ist. Für das NO-Molekül sind alle Werte für ΔJ (-1, 0 +1) erlaubt, daher erwartet man **P** ($\Delta J = -1$), **Q** ($\Delta J = 0$) und **R** ($\Delta J = +1$) Zweige. Die Gesamtzahl an Zweigen erhält man nun durch Berücksichtigung der Multiplettaufspaltung in Grund- und angeregtem Zustand (**F1** + **F2**). Die Benennung der Zweige erfolgt durch Zuordnung zu **P**, **Q** und **R**-Zweig, diesen wird ein Index beige stellt welcher angibt welche **F**-Niveaus an dem Übergang beteiligt sind. Die erste Zahl im Index gibt dabei das Niveau des angeregten Zustandes an, die Zweite das Niveau des Grundzustandes. Insgesamt erhält man 12 Zweige, die sich bedingt durch die starke Spin-Bahnpkopplung im Grundzustand in zwei Subbanden aufteilen: **P₁₁**, **P₂₁**, **Q₁₁**, **Q₂₁**, **R₁₁**, **R₂₁** entsprechen jeweils der Anregung aus $^2\Pi_{1/2}$ und tauchen bei kurzen Wellenlängen auf, **P₁₂**, **P₂₂**, **Q₁₂**, **Q₂₂**, **R₁₂**, **R₂₂** entsprechen der Anregung aus $^2\Pi_{3/2}$ und sind zu größeren Wellenlängen verschoben. Bei größeren Werten von **J** gewinnt Regel 4 zunehmend an Bedeutung.

$$\Delta N \Delta J_{F(J')F(J'')}$$

Eine Übersicht über alle denkbaren Übergänge liefert folgende Tabelle:

Tabelle 2.2: Übersicht über die im Spektrum zu erwartenden Zweige.

ΔN	ΔJ	$F(J')$	\leftarrow	$F(J'')$	Hundscher Fall a	Hundscher Fall b	
-2	-1	F_1	\leftarrow	F_2	P_{12}	$^oP_{12}$	verboten
-1	-1	F_1	\leftarrow	F_1	P_{11}	$^pP_{11}$	
-1	-1	F_2	\leftarrow	F_2	P_{22}	$^pP_{22}$	
-1	0	F_1	\leftarrow	F_2	Q_{12}	$^pQ_{12}$	$\Delta N \neq \Delta J$
0	-1	F_2	\leftarrow	F_1	P_{21}	$^oP_{21}$	$\Delta N \neq \Delta J$
0	0	F_1	\leftarrow	F_1	Q_{11}	$^oQ_{11}$	
0	0	F_2	\leftarrow	F_2	Q_{22}	$^oQ_{22}$	
0	+1	F_1	\leftarrow	F_2	R_{12}	$^oR_{12}$	$\Delta N \neq \Delta J$
+1	0	F_2	\leftarrow	F_1	Q_{21}	$^rQ_{21}$	$\Delta N \neq \Delta J$
+1	+1	F_1	\leftarrow	F_1	R_{11}	$^rR_{11}$	
+1	+1	F_2	\leftarrow	F_2	R_{22}	$^rR_{22}$	
+2	+1	F_2	\leftarrow	F_1	R_{21}	$^sR_{21}$	verboten

Die Übergänge mit $\Delta N \pm 2$ sind nach Regel 4 verboten. Mit steigendem J und damit Übergang sinkt die Intensität der entsprechenden Übergänge im Spektrum stark ab. Die Übergänge mit $\Delta N \neq \Delta J$ sind zwar erlaubt, jedoch nimmt auch ihre Intensität mit steigendem N ab. Aufgrund der schwachen S - N -Wechselwirkung sind diese Linien zudem nur wenig gegenüber den Hauptzweigen verschoben, man bezeichnet sie daher als **Satellitenzweige**. Die Auflösung des Messsystems reicht nicht aus um diese Satellitenzweige aufzulösen, sie fallen mit den Linien der Hauptzweige zusammen, daher werden im Spektrum insgesamt 8 Zweige erwartet. Somit ist das Spektrum des NO-Moleküls interpretierbar.

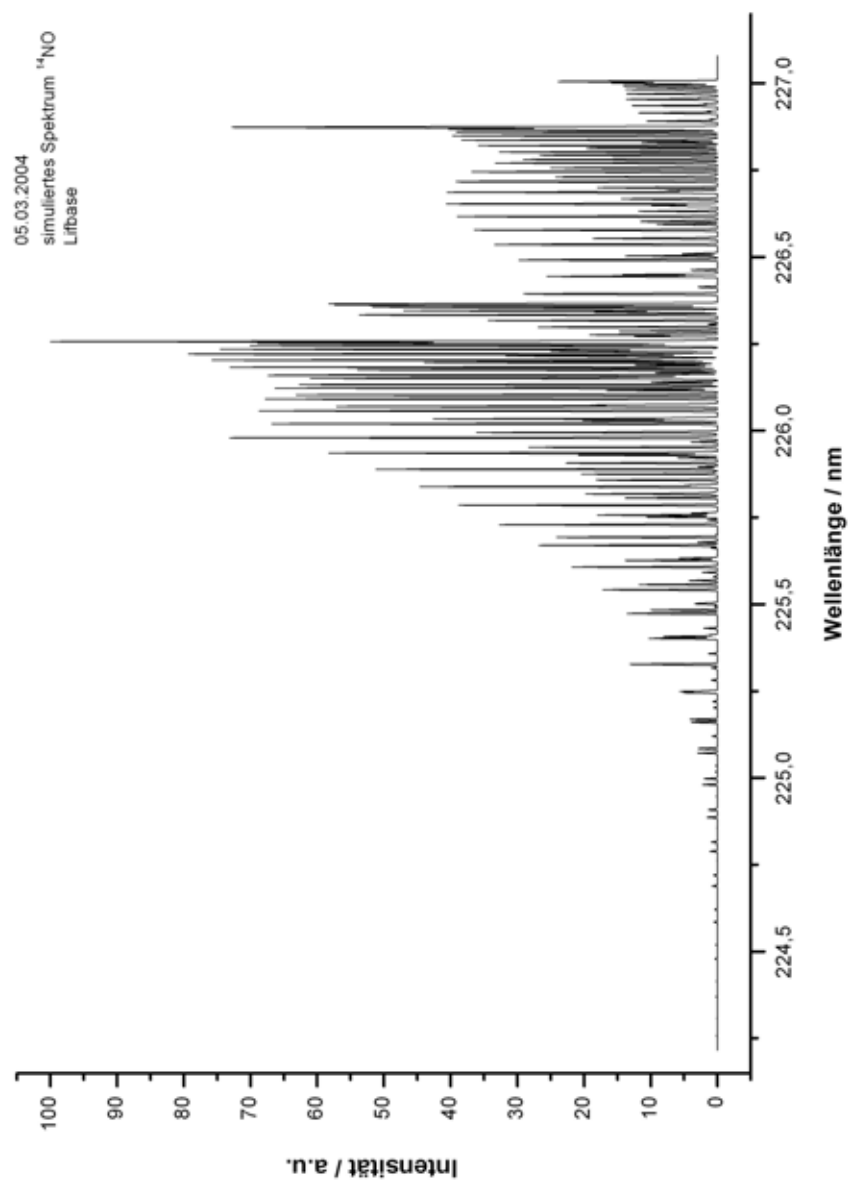


Abbildung 2.12: LIF-Base Simulation der γ -Bande. (298 K). $^2\Pi_{3/2}$ und $^2\Pi_{1/2}$ -Subbande sind dargestellt.

3. Experimenteller Aufbau

3.1. Herstellungsprozess der MSE Plasmaquelle

Die *Abbildung 1.1* in Kapitel 1 zeigt das am Institut für Mikrotechnik (IMT) gefertigte mikrostrukturierte Elektrodensystem (MSE). Die metallischen Strukturen auf Keramikträgern aus Aluminiumoxid werden dort mit mikrotechnischen und lithographischen Methoden hergestellt. Das Design und die Abmessungen des Elektrodenspaltes sind in *Abbildung 3.1* dargestellt.

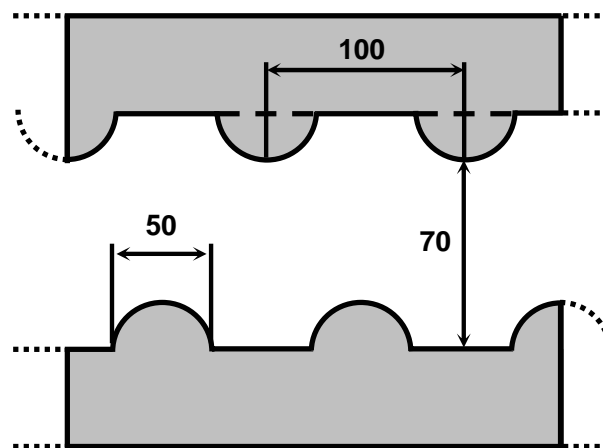


Abbildung 3.1: Geometrie des Elektrodenspaltes (Dimensionen in μm).

Da das Elektrodenmaterial im atmosphärennahen Betrieb starken thermischen Anforderungen gewachsen sein muss, wurde galvanisch abgeschiedenes Nickel auf einem Keramikträger gewählt.¹⁹ Im Herstellungsprozess wird dafür zunächst der gereinigte Wafer mit insgesamt drei metallischen Schichten durch Sputtern funktionalisiert. Unter der physikalischen Beschichtung durch „Sputtern“ versteht man, dass Ioneneinschlag auf einem der vielen möglichen Targets (Al, Fe, Co, Ni, Nb, Ag, Au, Cr, Legierungen und Isolatoren) die entsprechenden Targetatome zerstäubt und sie in einem ballistischen Flug zum Substrat fliegen lässt, damit sie dort abgeschieden werden können. Die erste Schicht wird durch Chrom (90 nm) gebildet, die als Haftvermittler zwischen dem Substrat und den folgenden Schichten fungiert. Die zweite Schicht, bestehend aus Kupfer (300 nm), fungiert als Startschicht für die galvanische Metallisierung. Die dritte Schicht aus Chrom (15 nm) fungiert als optische Absorptionsschicht für die nachfolgende Lithographie, als Schutzschicht für die darunter liegende Kupferschicht und als Adhäsionsschicht für den Photolack.

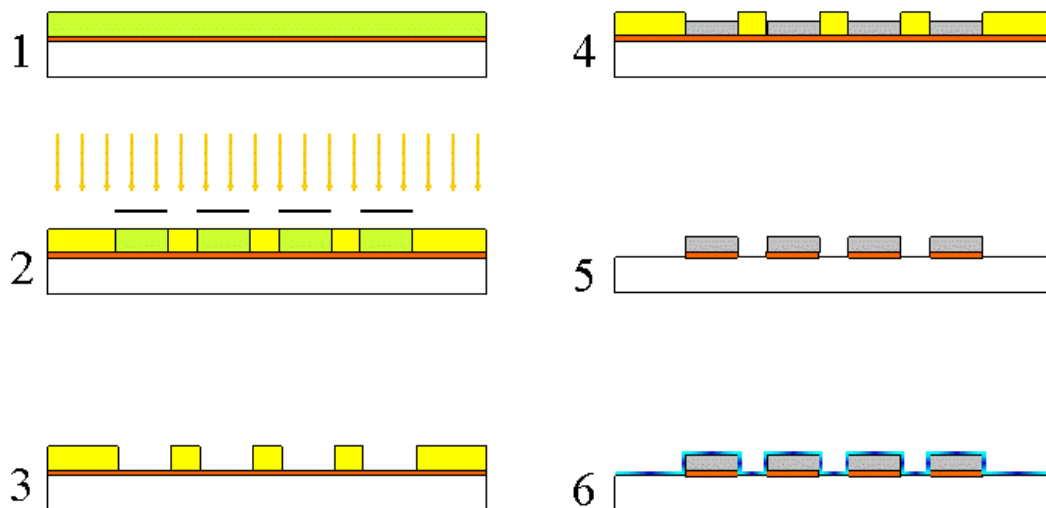


Abbildung 3.2: Herstellungsprozess des mikrostrukturierten Elektrodensystems (MSE) am IMT.³¹

Eine 150 µm dicke Photolackschicht (SU8) wird im Herstellungsmechanismus (siehe *Abbildung 3.2* 1) homogen durch Rotation des Keramikwafer aufgebracht.^{55,56} UV-Bestrahlung mit einer Chrom Maske initiiert die Polymerisierung des Photolacks, die auf einer Heizplatte fortgesetzt wird. Der nicht polymerisierte Photolack wird entfernt und hinterlässt die komplementäre Geometrie des späteren Elektrodendesigns. Nach der Entfernung der obersten Chromschicht mit $K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösung wird ein Bad vom Sulfamate-Typ (OMI Enthone Ni110 MicroFab, pH = 3.25, 50°C) zur Metallisierung mit Nickel bis auf eine gewünschte Elektrodendicke von 100 µm betrieben. Die Entfernung des Photolacks wird durch ein Acetonbad bei 120°C über 24 Stunden vorgenommen. Nachfolgend werden die Startschichten nacheinander entfernt, um den Kurzschluss zwischen den Elektroden aufzuheben. Abschließend wird nach einer weiteren gründlichen Reinigung eine 500 nm dicke Aluminiumoxidschutzschicht als Schutzbarriere zur Verlängerung der Lebenszeit der MSE auf den Elektroden abgeschieden.

3.2. Allgemeiner Versuchsaufbau

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente können durch einen allgemeinen Versuchsaufbau beschrieben werden, der in *Abbildung 3.3* dargestellt ist. Im Zentrum der Anlage befindet sich die Testkammer, in welcher die MSE-Systeme auf speziell gefertigten Halterungen montiert wurden. Das MSE-System als Plasmaquelle ist selbst das zu studierende Objekt, (siehe Kapitel 4) das charakterisiert wurde. In den Experimenten werden die MSE-Plasmen mit hochfrequenter Wechselspannung betrieben und gleichzeitig mit Hilfe einer

speziellen Messsonde elektrisch charakterisiert, was in Kapitel 3.3 ausführlicher erläutert wird. Die Testkammer kann durch einen Turbopumpstand mit trockener Vorpumpe evakuiert werden, wobei der Druck mit Hilfe eines automatischen Ventils am Ausgang der Testkammer und mehreren mit verschiedenen Prinzipien arbeitenden Druckmessröhren (Pirani, Kaltkathode, kapazitiv) geregelt wird. Die Gasversorgung wird durch einen Gasmischstand sichergestellt, der mit Hilfe von vier Gasflussreglern (MFC) einen auf 1 sccm genau einstellbaren Gasstrom in die Testkammer einleitet.

Dieser allgemeine Versuchsaufbau kann sehr einfach durch Austausch von einzelnen Elementen (Testkammer, Pumpstand u. a.) variiert werden, wobei Iso-KF-Bauteile und Swagelok®-Verbindungen als Vakuumkomponenten benutzt werden.

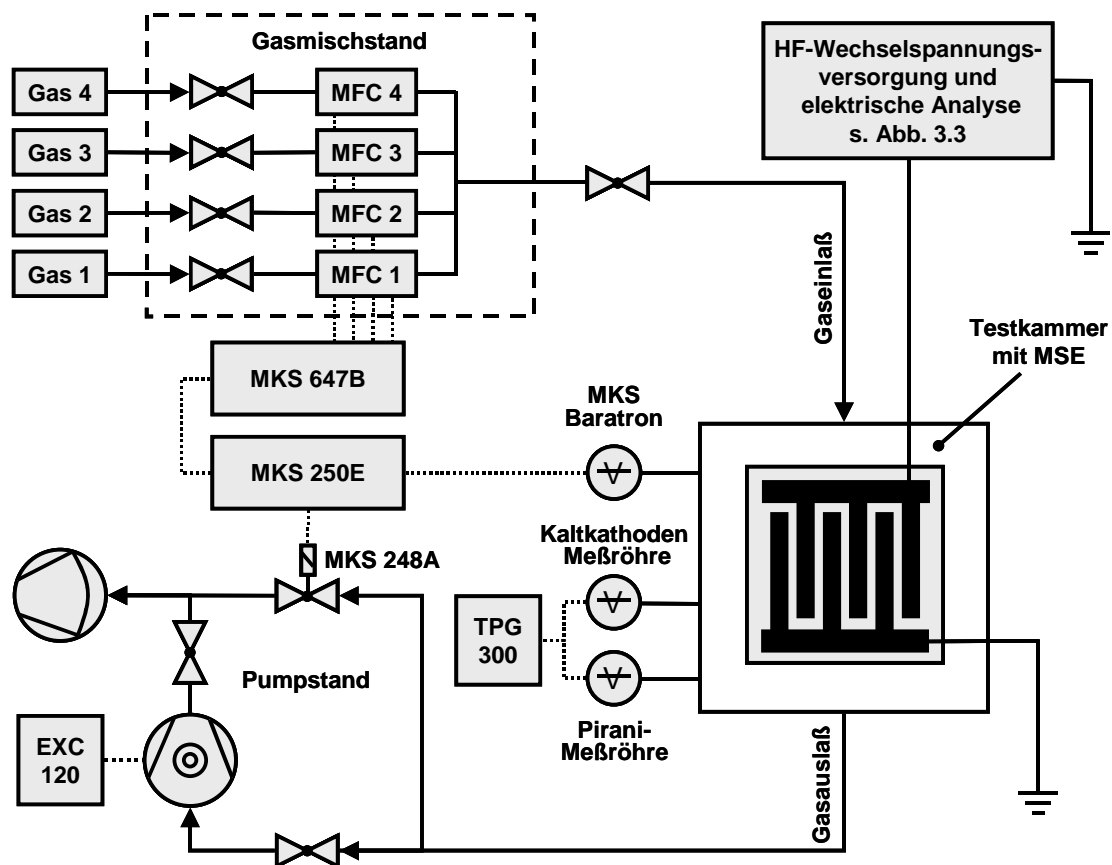


Abbildung 3.3: Experimenteller Aufbau Testkammer I mit Gasversorgung: MFC (Mass Flow Controller) Gasflussregler, MKS 647B Mehrkanalbetriebsgerät zur Steuerung der MFC, MKS 250E Kontroll- und Steuereinheit für automatisches Ventil MKS 248A, EXC 120 Antriebselektronik für Turbopumpe, TPG 300 Anzeige-/Steuergerät für Druckmessröhren.

3.2.1. Gasversorgung und Vakuumsystem

Die Testkammer und die Gaszu- und -ableitungen werden vor jeder Messung bis auf einen Druck von $\leq 10^{-3}$ mbar evakuiert. Es wird zur Evakuierung ein Trockenpumpstand eingesetzt, um eine ölfreie Umgebung sicherzustellen. Der Pumpstand besteht aus einer luftgekühlten Turbo-Drag-Pumpe (Typ EXT 70, Antriebselektronik EXC 120, Fa. BOC Edwards, Saugvermögen für N_2 : 65 L s^{-1}) und einer Membranpumpe (Typ MD 4C, Fa. Vacuumbrand, erreichbarer Enddruck 2 mbar, Saugvermögen ca. $3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) als Vorvakuumpumpe. Beim Evakuieren der Versuchsanlage wird der Druck mit einer Pirani-Messröhre (Typ TPR 010, Fa. Balzers, Messbereich: $8 \cdot 10^{-4}$ mbar bis 1000 mbar) bzw. einer Kaltkathoden Messröhre (Typ IKR 20, Fa. Balzers, Messbereich: $5 \cdot 10^{-9}$ mbar bis $5 \cdot 10^{-3}$ mbar) gemessen (beide auf N_2 als Gas kalibriert; verwendetes Anzeige-/Steuergerät Typ TPG 300, Fa. Pfeiffer Vacuum). Während der Experimente wird der Fülldruck der Testkammer gasartunabhängig durch einen kapazitiven Druckaufnehmer der Firma MKS (Baratron Typ 121A) mit einem Messbereich von 0.1 mbar bis 1000 mbar verfolgt (Messgenauigkeit $\pm 0.5 \%$ vom Messwert).

Bei allen Experimenten wird ein konstanter Gasstrom zwischen 10 sccm und 800 sccm auf der Gaseinlassseite durch Gasflussregler (Mass Flow Controller der Firma MKS, Typ 1179A) eingeregelt (siehe *Abbildung 3.3*). Die vier Regler besitzen maximale Durchflusswerte von 50 sccm (zweimal), 200 sccm und 5000 sccm mit einer Genauigkeit laut Herstellerangabe von $\pm 1 \%$ und einem Arbeitsbereich von 2% – 100% vom Maximalwert. Diese wird durch ein Mehrkanalbetriebsgerät (Typ 647B, Fa. MKS) gesteuert, so dass insgesamt vier verschiedene Gase oder bereits vorhandene Gasmischungen in einem festgelegten Mischungsverhältnis in die Testkammer eingeleitet werden können. Durch die Verwendung von Rohren und Verbindungen aus Edelstahl wird ein problemloser Betrieb mit korrosiven Gasen gewährleistet. Schnellkupplungen an den Gaszuleitungen des Mischstandes garantieren einen schnellen und einfachen Austausch der Betriebsgase. Während der Experimente hält allein die Membranvorpumpe über einen Bypass den Gasfluss aufrecht.

Der Betriebsdruck wird durch ein automatisches Ventil (Typ 248A, Fa. MKS) mit einem Durchfluss von minimal 20 sccm und maximal 20 000 sccm N_2 geregelt, das sich am Ausgang der Testkammer befindet. Ein Steuergerät (Typ 250E, Fa. MKS) vergleicht den vom Kapazitätsmanometer gemessenen Istdruck mit dem Solldruck, der am Mehrkanalbetriebsgerät

647B eingegeben wird, und öffnet oder schließt das Ventil einer Steuerspannung proportional, um die Abweichung zwischen Istdruck und Sollruck zu minimieren.

Zur Charakterisierung der MSE-Gasentladungen werden die Edelgase Helium, Neon und Argon sowie Stickstoff als molekulares Gas eingesetzt. *Tabelle 3.1* fasst die verwendeten Gase mit ihren Reinheitsgraden zusammen.

3.2.2. Aufbau der Testkammer

Die Testkammer ist eine würfelförmige Kammer mit einer Kantenlänge von 10 cm. In diese wird ein Modul aus Aluminium eingepasst, welches das mit Gas durchströmte Volumen auf etwa 100 cm^3 ($70\text{ mm} \times 70\text{ mm} \times 20\text{ mm}$) begrenzt (siehe *Abbildung 3.4*). Um innerhalb der Testkammer für die Gasentladungsexperimente möglichst gleiche Bedingungen zu garantieren, werden die Gase über zwei Blenden aus Aluminium mit jeweils einer rechteckigen Öffnung von $20\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ zu- und abgeführt. Diese beiden Blenden sind in den Seitenwänden des Moduls montiert (nicht dargestellt). Der Pfeil zeigt die Hauptströmungsrichtung des eingeleiteten Gasgemischs, wobei Hindernisse (z. B. die Klemmen) sicherlich Turbulenzen verursachen. Unabhängig davon wird das Gas senkrecht an den Elektroden des MSE-Systems vorbeigeleitet. Für die Gasentladungsexperimente wird von einem kontinuierlichen vollständigen Austausch des Gasinhalts des Moduls abhängig vom eingestellten Gasstrom ausgegangen.

Tabelle 3.1: Verwendete Gase. Hersteller: Westfalen AG, Münster.

Gas	Helium	Neon	Argon	Stickstoff	Sauerstoff
Symbol	He	Ne	Ar	N ₂	O ₂
Reinheit	4.6	5.0	4.8	5.0	5.0

In der Hauptwand des Moduls befindet sich ein Quarzglasfenster ($\varnothing 40\text{ mm}$), welches die Durchführung von emissionsspektroskopischen Untersuchungen ermöglicht.^{19,21} Das Modul hat eine offene Seite, welche die Halterung des MSE-Systems passend einbindet. Die Halterung aus Messing besitzt die Funktionen einen einfachen Austausch der verschiedenen MSE-Systeme zu ermöglichen und die elektrischen Kontakte zu den MSE herzustellen. Da beim Betrieb mit Hochfrequenz keine parasitären bzw. filamentären Entladungen mit hohen Stromdichten auftreten, kann der elektrische Kontakt über einfache, gebogene Klemmkontakte aus Messing hergestellt werden. Diese werden von einfachen Messingschrauben und

Stahlfedern fixiert. Durch den Druck der Klemmen wird nicht nur das MSE-System, sondern auch das darunter liegende in eine weitere Keramikplatte integrierte Thermoelement an den planen Messingkörper gepresst (siehe Kapitel 3.3.2). Die Befestigung der Messingschrauben an den Halterungskörper findet über isolierende Keramikhülsen statt. Die Messingschrauben bilden auch gleichzeitig den elektrischen Kontakt zu den Vakuumdurchführungen (Kupfer-

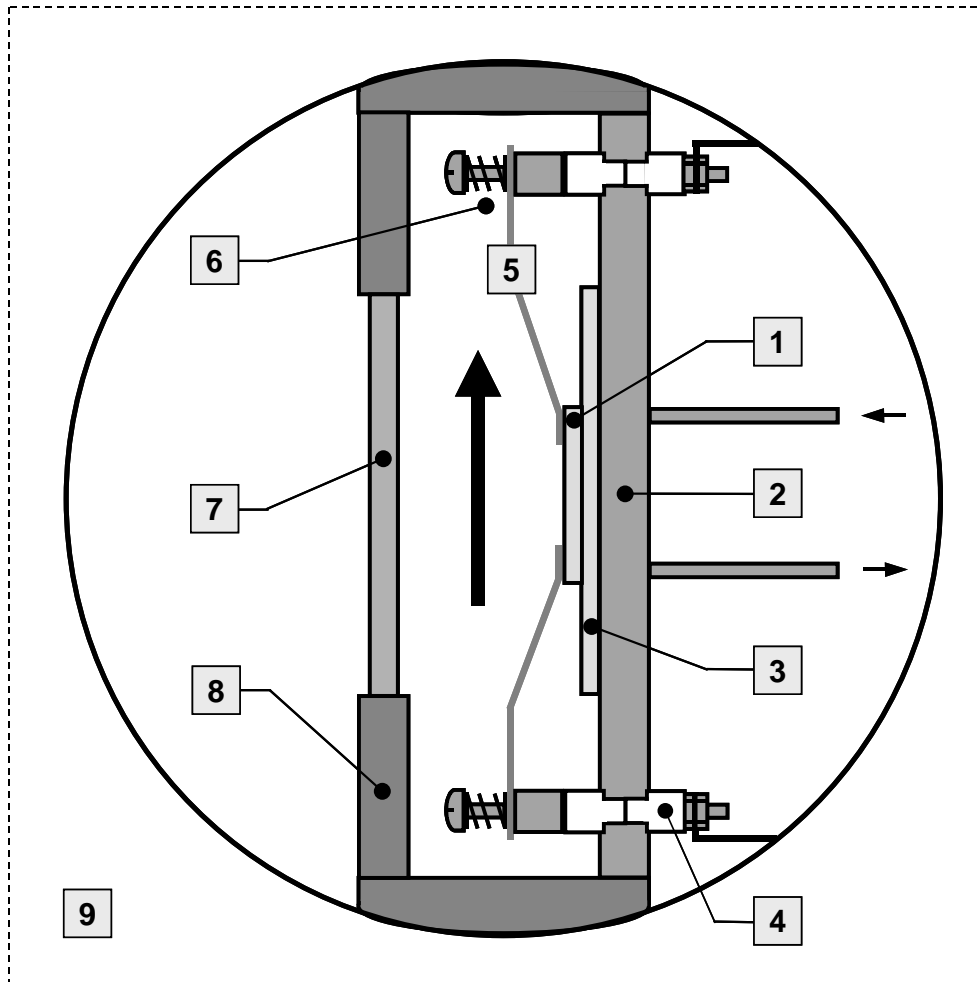


Abbildung 3.4: Versuchskammer zur elektrischen Charakterisierung der MSE. – Blick von oben in die Testkammer I. 1 MSE, 2 Halterung und Kühlkörper aus Messing, 3 Thermoelement, 4 Keramikhülse, 5 Messingklemme, 6 Stahlfeder, 7 Quarzfenster für emissionsspektroskopische Untersuchungen oder sonstiger optischer Analyse, 8 Modul aus Aluminium, 9 Testkammer.

leiter, \varnothing 1.27 mm, Fa. Caburn), wobei so viele Komponenten wie möglich durch mehrere Lagen elektrischen Isoliermaterials isoliert werden.

3.3. Spannungsversorgung und Temperaturmessung

3.3.1. Spannungsversorgung und elektrische Analyse ($f = 13.56$ MHz)

Die MSE-Plasmen werden mit hochfrequenter Wechselspannung betrieben, wobei die elektrische Energie in das Plasma über die Elektroden des MSE-Systems kapazitiv eingekoppelt wird.

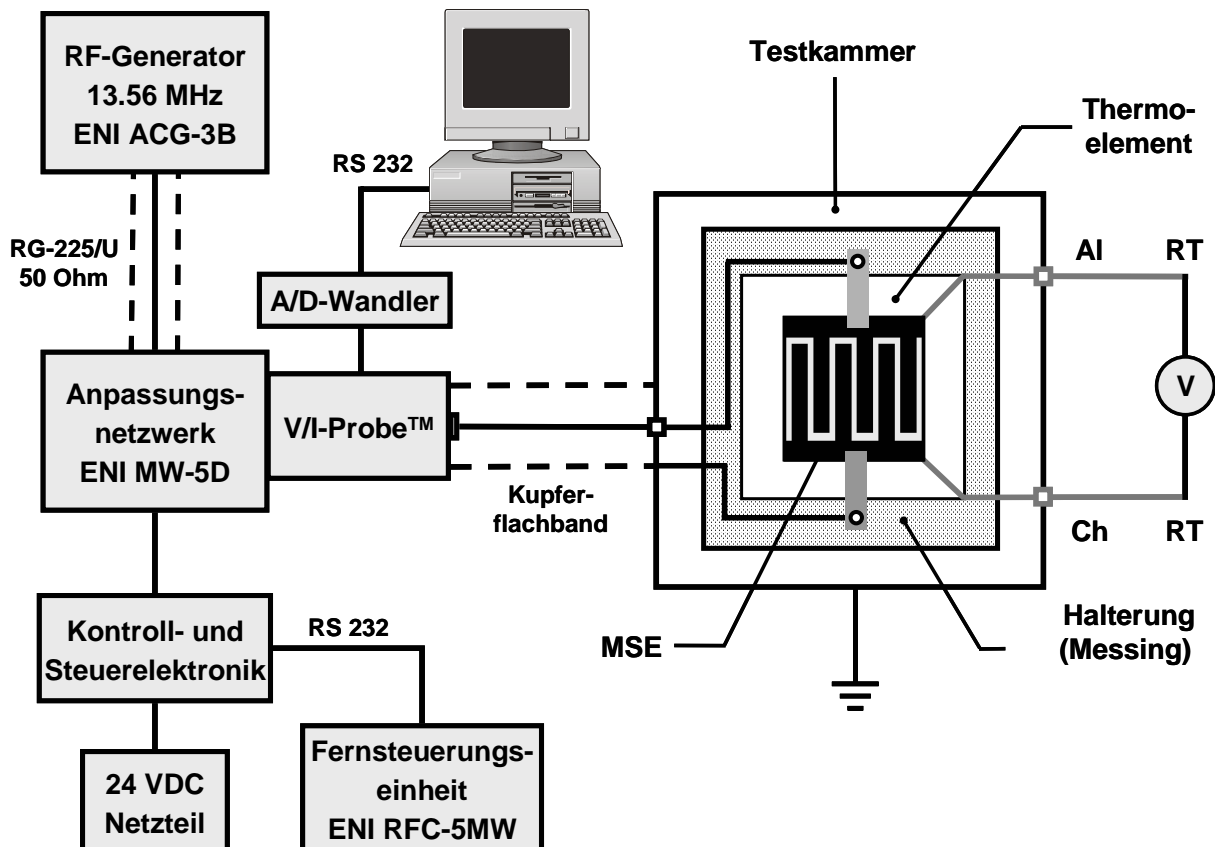


Abbildung 3.5: Hochfrequenzspannungsversorgung, elektrische Analyse und Temperaturmessung. AI Alumel, Ch Chromel, RT Raumtemperatur (Referenz).

Die benutzte Hochfrequenz (HF) von 13.56 MHz ($\lambda = 22.12$ m) ist in der Industrie weit verbreitet und gehört zusammen mit den Frequenzen 27.12 MHz und 40.68 MHz zu den so genannten ISM-Frequenzen, die für den industriellen (Industrial), wissenschaftlichen (Scientific) und medizinischen (Medical) Einsatz freigegeben sind (siehe Kapitel 2.2.2). Entsprechende HF-Generatoren und Zusatzgeräte sind standardmäßig kommerziell verfügbar, wobei mit steigender Frequenz auch der Anschaffungspreis der Systeme stark zunimmt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das System der Firma ENI Germany, jetzt Tochter der Firma MKS, eingesetzt (siehe *Abbildung 3.5*). Der HF-Generator (Typ ACG-3B) lieferte eine Leistung von 300 W, wobei die Leistung von 0 W bis zur Maximalleistung in 1 W-Schritten eingeregelt werden kann. Für eine optimale Einkopplung der Generatorleistung in das Plasma muss die angehängte Last, mit einem dafür angepassten Verbindungs-koaxialkabel bestimmter Länge, eine Impedanz von $50\ \Omega$ aufweisen. Die zu charakterisierenden MSE-Plasmen besitzt aber zusammen mit den Zuleitungen innerhalb der Testkammer eine von $50\ \Omega$ verschiedene komplexe Impedanz, die von mehreren Parametern (z. B. Gasdruck, Gasart oder Geometrie der MSE) abhängig ist. Deshalb wird zwischen den RF-Generator und die Testkammer ein Anpassungsnetzwerk (Matching Network Typ MW-5D) geschaltet, welches die ohmschen und kapazitiven Anteile des Plasmas mit der Ausgangsimpedanz des Generators von $50\ \Omega$ in Übereinstimmung bringt. Das Anpassungsnetzwerk (MW-5D) besitzt zwei motorgesteuerte Kondensatoren C1 und C2 und eine nicht variable Spule, welche zusammen einen elektrischen Schwingkreis bilden, sowie einen Trennkondensator, der sich aus vier parallel geschalteten Kondensatoren mit je 47 pF zusammensetzt. Die Fernsteuerungseinheit (Typ RFC-5MW) erlaubt sowohl eine manuelle als auch automatische Abstimmung der Kondensatoren C1 und C2 (0 %– 100 %) über die Kontroll- und Steuerelektronik des Anpassungsnetzwerks. Der Abstimmbereich wird für beide Netzwerke mit $10\ \Omega - 600\ \Omega$ angegeben. Zur Spannungsversorgung der Kontrolleinheit wurde ein in der Elektronikwerkstatt des Instituts gefertigtes 24 V DC / 5 A Netzteil genutzt.

Die Verbindung zwischen Anpassungsnetzwerk und MSE-System (Testkammer) sollte möglichst kurz sein, um Leistungsverluste zu minimieren. Der Gebrauch eines Koaxialkabels als Verbindung ist bei RF-Leistungen von max. 300 W zwar prinzipiell möglich, führt aber in den damit durchgeführten Versuchen vermehrt zu Instabilitäten bei der Einkopplung der RF-Leistung in das Plasma.¹⁹ Die Ursache für dieses instabile Verhalten ist wiederum durch die unterschiedlichen Impedanzen des Kabels und des Plasmas begründet. Um die elektrischen Parameter der Hochfrequenzgasentladung (Spannung, Strom, tatsächlich eingekoppelte Wirkleistung, Phasenwinkel etc.) messen zu können, musste ein entsprechendes Messinstrument zwischen Anpassungsnetzwerk und MSE-System geschaltet werden. Die dafür standardisierte Messtechnik basiert leider ebenfalls auf einer Impedanz von $50\ \Omega$ und kann nur zwischen Generator und Netzwerk sinnvoll eingesetzt werden. Deshalb wurde eine, spezielle ebenfalls von der Fa. ENI für die benutzten Systeme entwickelte, Messsonde zur Plasma Impedanz-

analyse, die sogenannte V/I ProbeTM, eingesetzt. Die Messsonde soll für zuverlässige Messergebnisse in einer koaxialen Umgebung betrieben werden. Deshalb wird der Messkopf direkt über eine Koaxialkupplung mit dem Netzwerk verbunden. Für die Verbindung des Messkopfes zu den elektrischen Vakuumdurchführungen der Testkammer (siehe Kapitel 3.2.2) wird nach Herstellerangaben mit Hilfe von isoliertem Kupferflachband eine Koaxialumgebung hergestellt. Kupferflachband kompensiert den bei hochfrequenter Wechselspannung auftretenden „Skinneffekt“ am besten. Die resultierende Gesamtlänge der Leitungen zwischen der V/I-ProbeTM und dem MSE-System beträgt nicht mehr als 30 cm. Die gemessenen Spannungs- und Stromsignale werden in einer Analyse-Einheit in digitale Signale umgewandelt und über ein RF-störungsfreies Glasfaseroptikkabel sowie eine serielle Schnittstelle an einen PC weitergeleitet. Dort werden die Signale mittels einer WindowsTM-Software ausgewertet, welche gleichzeitig die Messsonde steuert. Die V/I-ProbeTM beginnt mit der Messung automatisch, sobald der RF-Generator angeschaltet wird. Ein Update der mitgelieferte Software der V/I-ProbeTM VIProbe GUI 1.0 auf die Version 4.0 und eine komplette Abschirmung aller Zuleitungen zwischen Netzwerk und Testkammer liefert reproduzierbare Messergebnisse.

Die VI-ProbeTM liefert als direkten Messwert nur die Spannung U , den Gesamtstrom I , die Impedanz Z und den Phasenwinkel φ . Alle weiteren Parameter, wie zum Beispiel C und R (siehe Kapitel 2.4.2), müssen also berechnet werden. Im Kapitel 2.4 wird, zur Berechnung von R_C und R_P , angenommen, dass der Widerstand R einschließlich der Widerstände aller Zuleitungen bis zur MSE-Oberfläche bekannt sei. Diese Annahme ist allerdings nur teilweise richtig. Die Annahme ist für den Moment vor der Zündung völlig richtig und R_{vZ} bzw. C_{vZ} können sehr einfach mit folgenden Gleichungen ermittelt werden.

$$R_{vZ} = Z \cdot \cos \varphi \quad (3.1)$$

$$C_{vZ} = \frac{1}{\omega \cdot Z \cdot \sin \varphi} \quad (3.2)$$

Nach der Zündung des Plasmas kann allerdings Gleichung 3.1 nicht mehr angewendet werden, sondern R kann nur noch abgeschätzt werden. Die MSE-Systeme bestehen zu 98% aus Nickel. Mit der Information des mit dem Thermoelement (siehe Kapitel 3.3.2) gemessenen Temperaturanstiegs ΔT der MSE während des Plasmabetriebs, kann der Widerstand R nach der Zündung berechnet werden. Dazu wurde mit den temperaturabhängigen Widerstandswerten

von Nickel aus der Literatur eine kubische Näherung verwendet,⁵⁷ die für Raumtemperatur (298 K) standardisiert ist:

$$R_{nZ} = R_{vZ} \cdot \left(-0.1733 + 2.810 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2.319 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 5.925 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 \right) \quad (3.3)$$

3.3.2. Temperaturmessung

Da beim Betrieb von MSE-Plasmen bei hohen eingespeisten Generatorleistungen (über 30 W) mittlere Temperaturen von über 120 °C auf der MSE-Oberfläche auftreten (siehe Kapitel 5.1) und sich bei längerem Betrieb (über 30 min) die komplette Testkammer über den Messingkörper der Halterung des MSE-Systems erheblich aufheizt, wird ein vom Institut für Mikrotechnik (IMT) gefertigtes Thermoelement vom K-Typ (siehe *Abbildung 3.4*) zur Temperaturmessung installiert. Zwei 125 µm-Drähte (Alumel und Chromel) werden punktverschweißt und auf einer Al₂O₃-Keramik (Dicke 500 µm) in einer Vertiefung mit Hilfe von Glaslot fixiert. Der Messpunkt des Thermoelementes befindet sich direkt unterhalb der MSE-Substratkeramik im Zentrum der MSE (siehe *Abbildung 3.5*). Durch die Klemmen wird das MSE-System und das darunter liegende Thermoelement auf den planen Messingkörper gedrückt. Die beiden Drähte des Thermoelementes sind mit Thermoelementvakuumdurchführungen (Screw Type K Connectors, Fa. Caburn) verschraubt. Außerhalb der Testkammer werden der Alumel- und der Chromeldraht über Kupferleitungen mit einem Digitalmultimeter (Typ DMM 6001, Fa. PREMA Präzisionselektronik) verbunden. Die maximale Auflösung im Messbereich von 200 mV beträgt 1 µV. Die Verbindungen Thermoelement-Kupferleitung bildet den Referenzpunkt bei Raumtemperatur (RT). Das Thermoelement wird auf RT von 22 °C bis 62°C kalibriert. Die Messung der Erwärmung der MSE-Keramik über die im Thermoelement am Messpunkt gebildete Thermospannung wird von der an die MSE angelegten hochfrequenten Wechselspannung gestört. Deshalb werden alle Thermospannungswerte, durch ein in der Elektronikwerkstatt gefertigtes Siebglied, abgekoppelt vom HF-Störsignal, aufgenommen.

3.3.3. Spannungsversorgung und elektrische Analyse ($f = \text{variabel}$)

Die MSE-Plasmen werden beim Gebrauch variabler Radiofrequenzen über einen Bereich von 13.56 MHz bis 55.00 MHz betrieben und durch die ausgegebenen Parameter der VI-Probe™ charakterisiert. Die höchste obere Grenze wird durch den Funktionsgenerator (Agilent 33250A) mit einer maximalen Ausgangsfrequenz von 80 MHz bestimmt. Weiterhin limitiert

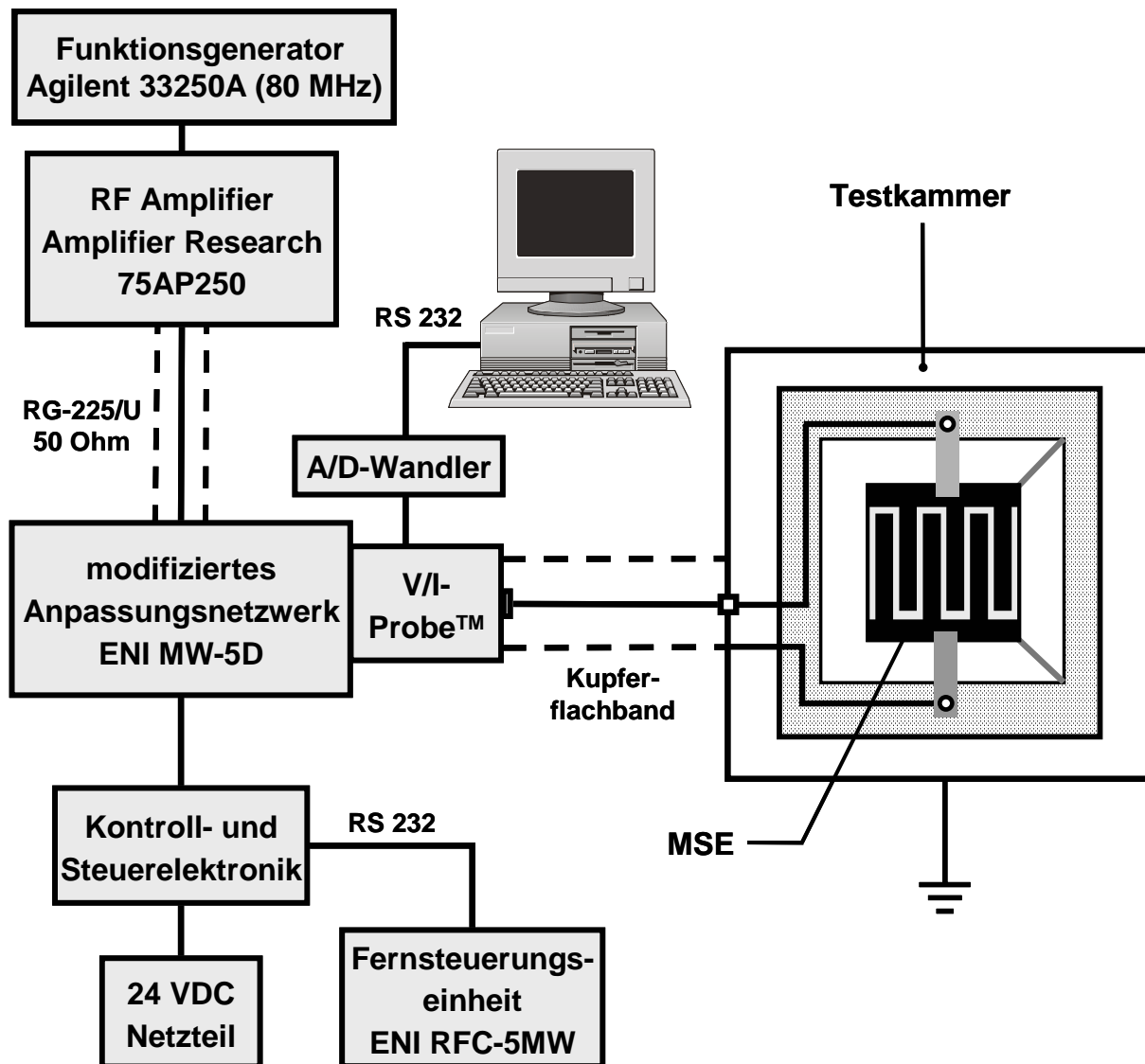


Abbildung 3.6: Variable Radiofrequenzspannungsversorgung und elektrische Analyse.

die obere Detektionsgrenze der VI-Probe™ mit maximal 60 MHz den zu untersuchenden Frequenzbereich. Abschließend ergibt sich durch die Modifikation des Anpassungsnetzwerkes (Matching Network Typ MW-5D) an die höheren Frequenzen für die optimale Einkopplung

der Generatorleistung die Grenze von 55.00 MHz, die sich durch eine Verringerung der Induktivität der Spule gemäß der Resonanzbedingung:

$$\omega \cdot L = \frac{1}{\omega \cdot C} \quad (3.4)$$

mit $\omega = 2 \cdot \pi f$, der Induktivität L der Spule und der Kapazität C der Kondensatoren im Anpassungsnetzwerk erreichen lässt. Dazu wird zunächst die Anzahl der von Strom durchflossenen Windungen der Spule durch Kurzschließen verringert, was eine Erhöhung der Radiofrequenz auf bis zu 42.00 MHz ermöglicht, während ein kompletter Ersatz der Spule durch ein direkt verbindendes Kupferblech die Frequenz weiter auf 55.00 MHz erhöht hat. Die regelbaren und die unregelbaren Kondensatoren (siehe Kapitel 3.3.1) werden in dem System des Anpassungsnetzwerkes unverändert belassen.

Es wurde von wenigen Modifikationen abgesehen weiterhin das System, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, verwendet. Anstatt des RF-Generators (Typ ACG-3B) liefert nun ein System aus Funktionsgenerator (Agilent 33250A) und Verstärker (Amplifier Research 74AP250) eine Leistung von maximal 75 W, wobei die Leistung nun nicht mehr in W-Schritten eingeregelt werden muss, sondern eine kontinuierliche Erhöhung der Amplitude wesentlich genauere Messungen zulässt. Der interessierende Parameter ist bei diesen Messungen die druckabhängige Zündspannung und die daraus hervorgehende Paschenkurve, um das frequenzabhängige Zündverhalten zu charakterisieren.

3.4. Beschichtungs- und Sterilisationsexperiment

Der Plasmabetrieb im Beschichtungs- und Sterilisationsexperiment sowie bei allen weiteren Experimenten wird mit der, durch den HF-Generator (ENI ACG-3B) festgelegten, Radiofrequenz von $f = 13,56$ MHz fortgesetzt. Ein weiterer Stromkreis dient zum Anlegen einer Beschleunigungspotentials (BIAS) zwischen der Plasmaquelle und dem zu beschichtenden Substrat. Dazu wird mit Hilfe eines Funktionsgenerators (Stanford Research DS-345) eine Rechteckspannung ($f = 9,5$ kHz) erzeugt. Diese wird über einen handelsüblichen Audioverstärker (Philips TDA 1560Q, 40 W) verstärkt und mittels einer Zündspule (Bosch 0221119027 K 12V) auf eine Endspannung von bis zu 1400 Vpp transformiert. Das tatsächlich anliegende Beschleunigungspotential wird mit einem Messfühler (1:1000) über ein Oszilloskop (Le Croy 9400A) verfolgt. Die Verwendung eines Substrat-BIAS dient im Beschichtungs

experiment dazu, bereits fragmentierte Precursormoleküle aus der Gasphase zum Substrat zu beschleunigen, um sie dort adsorbieren zu lassen. Die dortige Oxidation mit ebenfalls adsorbiertem Sauerstoff führt zu einer weiteren Fragmentierung des Precursors und letztendlich zu einer SiO_x -Schichtbildung.

Das im Gasflussregelsystem erzeugte Gasgemisch wird im Beschichtungsexperiment noch durch einen eisgekühlten Bubbler (siehe *Abbildung 3.7*) mit einer geeigneten Precursor-substanz (TEOS) für die SiO_x -Beschichtung angereichert. Diese verfügt bei 0 °C über einen Sättigungsdampfdruck von ca. 2 mbar, so dass sich ein Anteil von TEOS an der Gasmischung zwischen 2 % (100 mbar) und 0.2 % (1000 mbar) ergibt. Sowohl das Beschichtungs- als auch

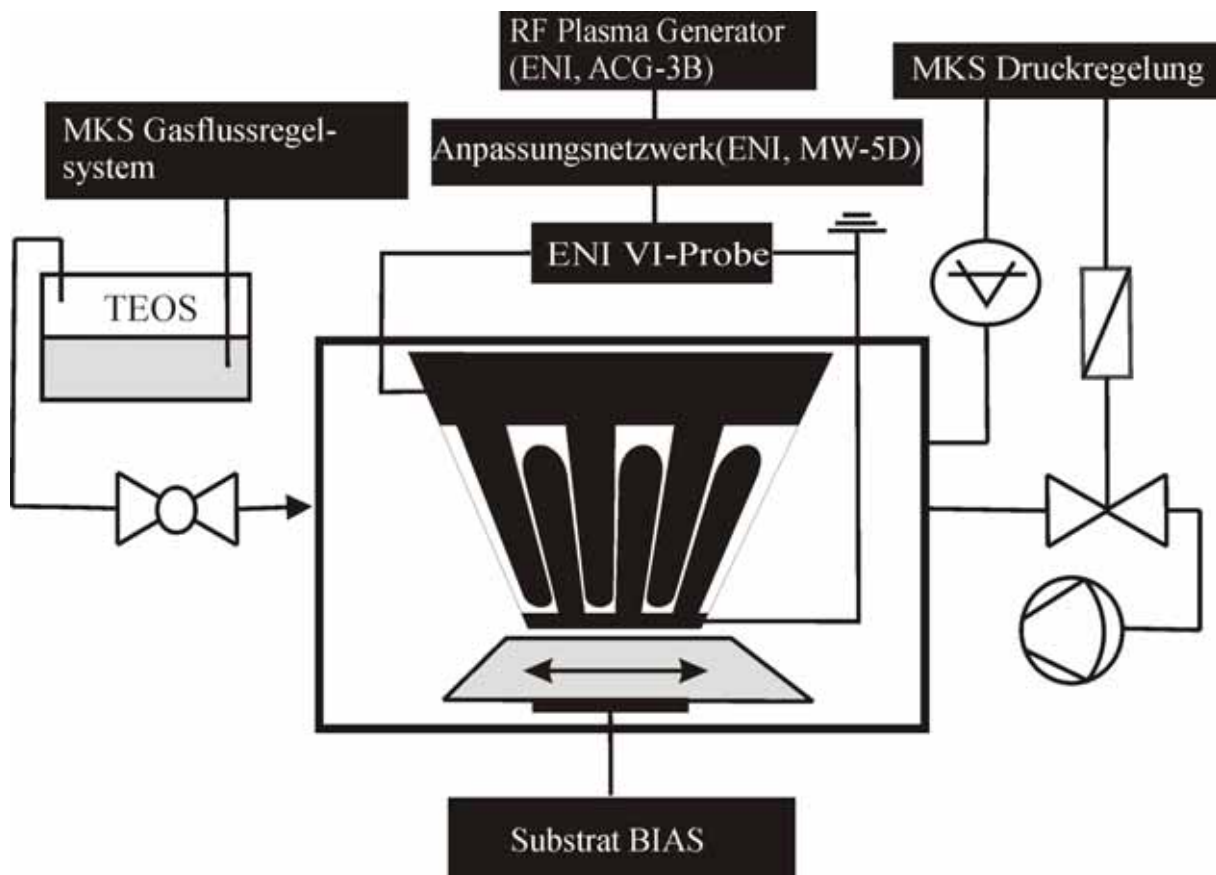


Abbildung 3.7: Beschichtungs- bzw. Sterilisationsaufbau.

das Sterilisationsexperiment wird mit den Kunststoffen Polystyrol (PS), Polyethylenterephthalat (PET) sowie Polypropylen (PP) durchgeführt, die üblicherweise zur Verpackung von Lebensmitteln verwendet werden. Die Materialien liegen vom Hersteller (Goodfellow) als 30 cm x 30 cm große Folien vor. Die PS- und die PET-Folie sind völlig klar und transparent während die PP-Folie eine milchig trübe und raue Oberfläche besitzt. Die Folien werden in

1.5 cm x 2.5 cm große Plättchen zerschnitten, mit 70%-iger Ethanollösung gereinigt und auf dem Substrathalter befestigt. Das Substrat kann durch den beweglichen Substrathalter innerhalb des Plasmareaktors bewegt werden (siehe *Abbildung 3.7*), um somit eine homogenere Wirkzone auf dem Substrat zu gewährleisten.

Dieser Aufbau wird innerhalb eines zylinderförmigen Moduls realisiert. Dabei erfolgt die Gaszu- und Ableitung anstatt durch die Aluminiumblenden wie im Charakterisierungsexperiment (siehe Kapitel 3.3.1) durch zwei Glasfilterplatten (Laboratoriumsbedarf Wilhelm O. Schmidt, Porosität 3), welche eine Kontamination des Testreaktors mit unerwünschten Beschichtungsprodukten verhindert. Die Beschichtungsexperimente erfolgen in einem Druckbereich von 100 mbar – 1000 mbar. Eine genauere Übersicht über das Beschichtungsexperiment liefern die tabellierte Prozessparameter.

Tabelle 3.2: Prozessparameter der durchgeführten Beschichtungsexperimente.

Dauer /min.	5	5	5	5
Substrat	PS,PET,PP	PS,PET,PP	PS,PET,PP	PS,PET,PP
Buffergas	He	Ne	Ar	N ₂
O₂ – Anteil / %	1	1	1	1
Gasstrom / sccm	100	100	100	100
Druckbereich / mbar	100 - 1000	100 - 600	100 - 1000	100 - 300
HF-Leistung / W	34 - 74	20 - 43	14 - 38	29 - 52
BIAS / Vpp	1240 - 1570	1120 - 1220	1120 - 1670	1350

Im Sterilisationsexperiment werden, im zum Beschichtungsexperiment analogen experimentellen Aufbau ohne den Einsatz eines Beschichtungsprecursors, Gasmischungen gezündet, um Referenzsporen für verschiedene Sterilisationstechniken mit Hilfe des nicht-thermischen Plasmas der MSE zu deaktivieren. Die Wirkung des Beschleunigungspotentials beruht im Sterilisationsexperiment darauf, die im Plasmavolumen erzeugten Ladungsträger als reaktive Spezies mit ausreichend kinetischer Energie auf das Substrat zu beschleunigen, um eine Deaktivierung der Sporen zu induzieren. Bei den verwendeten Referenzsporen handelt es sich um die Sporen (Endosporen) des Bakteriums *Bacillus cereus* (*B. cereus*) für den Vergleich gegenüber thermischen Sterilisationsmethoden und um die Sporen (Konidiosporen) des Pilzes *Aspergillus niger* (*A. niger*) für den Vergleich gegenüber Deaktivierungsmethoden unter Verwendung von UV- bzw. VUV-Strahlung. Die Keime werden im Institut für Mikrobiologie

mit der freundlichen Unterstützung von Herrn Dr. Siegfried Draeger und Frau Dr. Barbara Schulz aus gelagerten Kulturen entnommen und auf den Agar-Medien (siehe *Tabelle 3.3*, *Tabelle 3.4*) kultiviert.

Tabelle 3.3: Nährmedium zur Kultivierung von Bacillus cereus Sporen.

NB-Agar	
Pepton aus Fleisch (pankreatisch vorverdaut)	7.8 g
Pepton aus Casein (pankreatisch vorverdaut)	7.8 g
NaCl	5.6 g
Hefeextrakt	2.8 g
D(+)-Glucose	1.0 g
dest. H ₂ O	1000 ml
pH-Wert	7.5, eingestellt mit verd. NaOH-Lösung
Agar	12 g

Diese Lösungen wurden vorher angesetzt und im Autoklav vollständig sterilisiert. Nach gleichmäßiger Verteilung der Lösungen bei 40⁰C – 50⁰C (unterhalb 30⁰C verfestigt der Agar) auf die Petrischalen und nachfolgendem Erkalten und Verfestigen der Lösungen, werden die Kulturen auf den Agar gebracht und bei Raumtemperatur wachsen gelassen. Nach wenigen Tagen kann man, aus den sich inzwischen im stationären Wachstum (Zellteilung und Zell-

Tabelle 3.4: Nährmedium zur Kultivierung von Aspergillus niger-Sporen.

Biomalz-Agar	
Biomalz	50 g
dest. H ₂ O	1000 ml
pH-Wert	5.6, eingestellt mit verd. HCl-Lösung
Agar	15 g

sterben befindet sich im Gleichgewicht) befindlichen Kulturen, winzige Proben entnehmen und im Mikroskop betrachten. Die Sporulation hat, bei *Aspergillus niger* zum Zweck der Vermehrung durch Einschnürung der Nebenfruchtform und bei *Bacillus cereus* durch Zelldifferenzierung bei Nährstoffmangel hervorgerufen, bei beiden Mikroorganismen eingesetzt. Nun kann mithilfe einer Thoma Zählkammer die Anzahl der Sporen pro

Volumeneinheit bestimmt werden. Durch Auszählung der auf den Zählfeldern liegenden Zellen lässt sich die Anzahl der Zellen pro Volumeneinheit errechnen. Die genaue Höhe der Kammer (normalerweise 0.1 mm) wird durch ein plangeschliffenes, geeichtes Glasdeckplättchen festgelegt, welches auf zwei eingeschliffenen Glasstegen auf der Zählkammer liegt.

In der Mitte zwischen den beiden Stegen befinden sich zwei getrennte Zählfelder mit dem je nach Kammertyp unterschiedlichen Liniennetz. Die auszuzählende Zellsuspension wird bei aufgelegtem Deckgläschen seitlich aufpipettiert und saugt sich durch die Kapillarkraft in die Kammer. Die eigentliche Auszählung erfolgt dann unter dem Lichtmikroskop, wobei neben

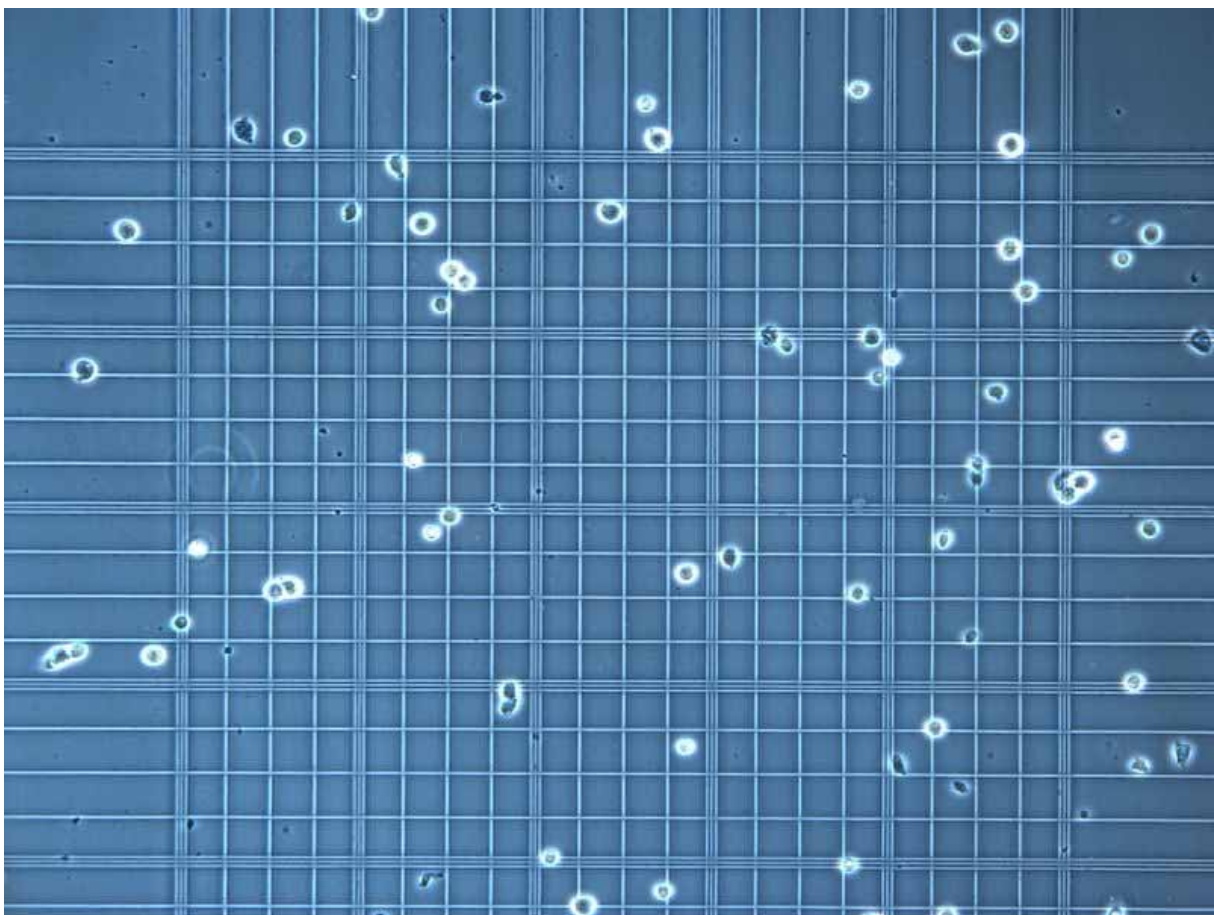


Abbildung 3.8: Lichtmikroskopansicht der Auszählung im Phasenkontrast.

histochemischer Anfärbung der Zellen auch Phasenkontrastobjektive zur besseren Darstellung verwendet werden können. Für das Sterilisationsexperiment werden 10^6 - 10^7 Endosporen bzw Konidiosporen in einem Volumen von 0.05 cm^3 ausgezählt und im Plasmareaktor auf einem Substrat dem Plasma ausgesetzt. Die Dichte der Mikroorganismen pro Fläche beträgt dabei zwischen $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ bzw. $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$. Nach dem Sterilisationsexperiment im Plasmareaktor

wird das Substrat, unter Sterilhaltung des Reaktorinneren, entnommen. Daraufhin wird es auf eine sterile Agar-Platte aufgedrückt und bei Raumtemperatur aufbewahrt und nachfolgend auf Kolonien untersucht. Diese Methode kann durch die Ungenauigkeit der Zellzahlbestimmung nach der Sterilisation nur eine vollständige Dekontamination beweisen. Sobald so viele Kolonien auf den Agar-Platten vorhanden sind, dass man ihre Abgrenzungen nicht mehr klar erkennen kann, ist es unmöglich auszuzählen, wie viele Mikroorganismen die Plasmaexposition überlebt haben (siehe Kapitel 5.1.3). Eine Veränderung des Koloniebildungsvermögens ist bei Gebrauch einer Referenzmessung ohne Plasmaexposition allerdings dennoch erkennbar.

3.5. Spektroskopische Untersuchungen

3.5.1. Optische Emissionspektroskopie

Die Emissionsspektroskopie stellt die mit dem geringsten technischen Aufwand verbundene Methode der optischen Plasmadiagnostik dar. Im Gegensatz zur LIF-Spektroskopie handelt es sich dabei um ein passives Verfahren, mit dem Spezies (Atome, Ionen, Moleküle und Molekülfragmente), die im Plasma in elektronisch angeregten Zuständen vorliegen, über ihre Resonanzstrahlung nachgewiesen werden können. Dazu wird das von der Gasentladung emittierte Licht (das so genannte Eigenleuchten der Entladung) zunächst mit Hilfe eines Monochromators bzw. Spektrographen spektral zerlegt und anschließend detektiert, wobei zur Detektion Photomultiplier oder aber auf ICCD-Technik basierende Detektoren (Zeile, Array) eingesetzt werden. Zur Analyse der vom Plasma emittierten Strahlung wird an der Vorderseite der Plasmakammer ein Quarzfenster angebracht. Die durch dieses Fenster fallende Strahlung wird mittels eines Linsensystems gebündelt und über ein Lichtleiterkabel aus Quarz (Transmissionsbereich 200 nm–900 nm) an das Spektroskop weitergeleitet. Bei diesem handelt es sich um einen kombinierten Monochromator/Spektrograph (Jobin-Yvon TRIAX-320). Die eingestrahlte Intensität kann über einen variablen Eintrittsspalt (0.2 mm) reguliert werden. Der Spektrograph ist mit zwei Gittern (68 mm × 68 mm) ausgestattet: Zum einen mit einem holographischen Gitter mit einer Strichzahl von 600 Linien/mm und einem Wellenlängenbereich von 150 nm–400 nm und zum anderen mit einem blazed holographischen Gitter mit einer Blaze-Wellenlänge von 250 nm, einer Strichzahl von 1200 Linien/mm und einem Bereich von 190 nm–1200 nm. Die mit dem 1200 Linien/mm Gitter erreichbare Auflösung beträgt 0,06 nm (Spaltbreite 10 µm; $\lambda = 546,07$ nm). Als Detektor wird ein ICCD-Kamerasystem (Intensified Charge Coupled Device) vom Typ FlameStar 2F der Firma La Vision, Göttingen mit einer

Intensitätsdynamik von 14 Bit eingesetzt. Bei diesem System handelt es sich um eine mit einem Bildverstärker (*engl.* intensifier) gekoppelte CCD-Kamera. Diese wird über einen so genannten Multichannel-Adapter an einem der beiden Ausgangsports des TRIAX-Spektrographen montiert. Der Bildverstärker erhöht nicht nur die Lichtempfindlichkeit, sondern fungiert auch als extrem schneller Verschluss, so dass mit der Kamera Belichtungszeiten bis in den Bereich von wenigen Nanosekunden hinein realisiert werden können. Bei der FlameStar 2F kann die Belichtungszeit in Schritten von 1 ns im Bereich von 5 ns bis 999 μ s gewählt werden. Der Bildverstärker des Systems arbeitet mit einer S20 Photokathode

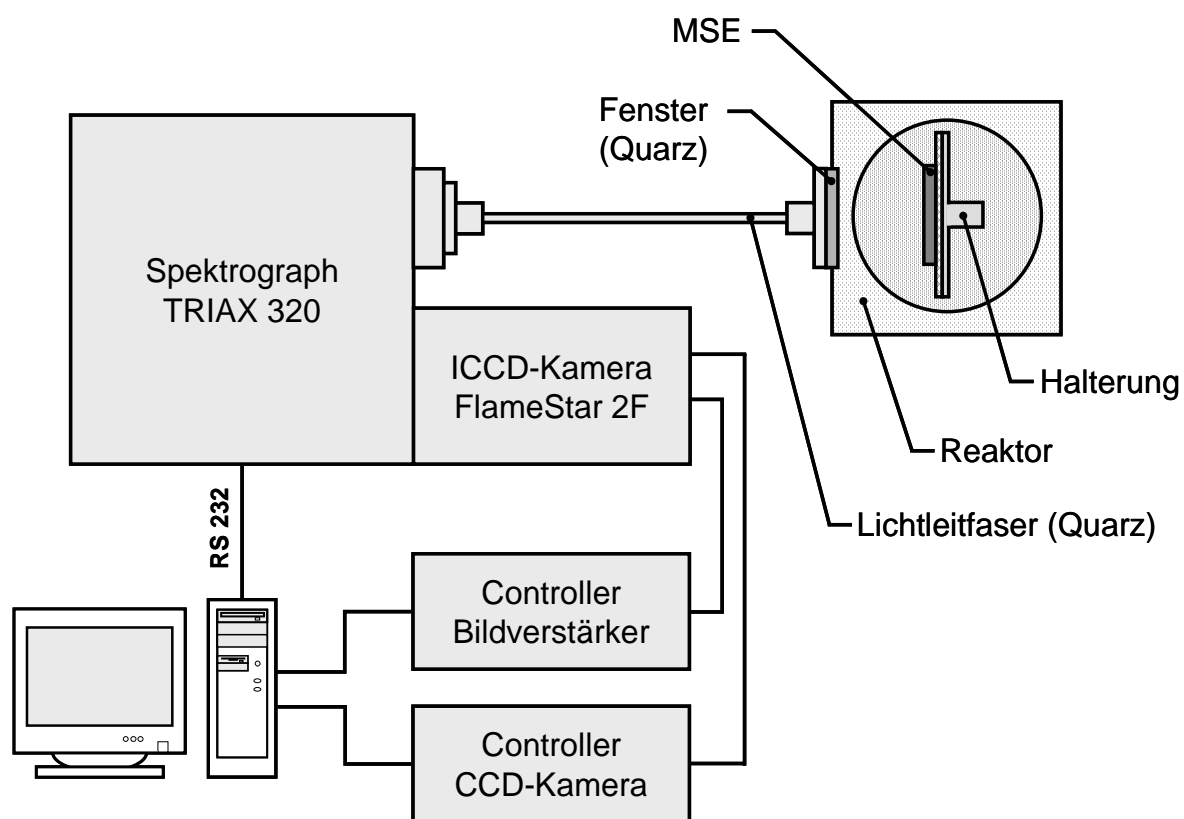


Abbildung 3.9: Grundprinzip des experimentellen Aufbaus zur Optischen Emissionsspektroskopie.

(\varnothing 18 mm) und damit im Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm. Das Auflösungsvermögen des CCD-Chips (TH 7883 full frame), dessen Temperatur thermoelektrisch über ein Peltier-Element stabilisiert wird (ohne Wasserkühlung $T = 20^\circ\text{C}$), beträgt 576×384 Pixel (bei einer Pixelgröße von $23 \mu\text{m} \times 23 \mu\text{m}$ ergibt sich eine Fläche von $13,2 \text{ mm} \times 8,8 \text{ mm}$). Dieses besteht aus einem Bildverstärker der eigentlichen CCD-Kamera. Zur Datenaufnahme und Kamerabedienung ist der Spektrograph an einen PC angeschlossen, auf dem sich die zum Gerät

gehörige Software (LA-Vision DaVis 5.4.4) befindet.¹⁹ Die wellenlängenabhängige Quantenausbeute der ICCD-Kamera (siehe *Abbildung 3.10*) wird in folgender sigmoidalen Funktionsanpassung (Fit) berücksichtigt und somit die gemessenen Ereignisse bzw. Counts wellenlängenabhängig korrigiert.

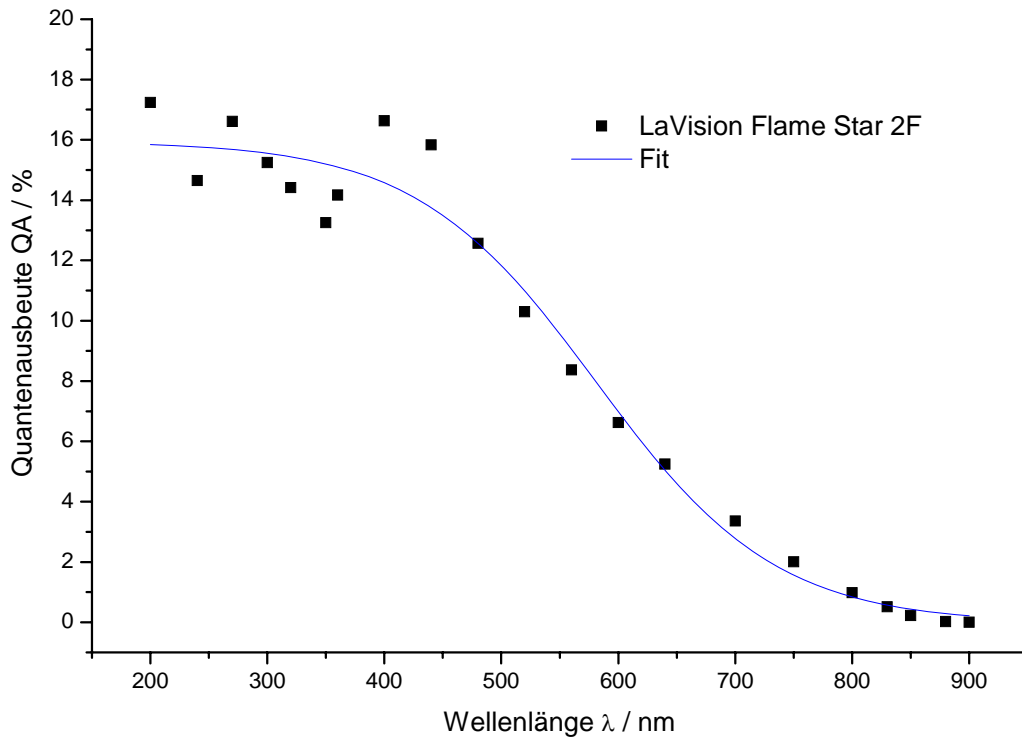


Abbildung 3.10: Wellenlängenabhängige Quantenausbeute der ICCD-Kamera⁵⁸.

$$QA = \frac{A_1}{0.96 + e^{\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda}}} \quad (3.5)$$

mit

Tabelle 3.5: Fit-Werte.

A_1	15.993
λ_0	581.21
$\Delta\lambda$	76.919
QA	Quantenausbeute in %
λ	Wellenlänge in nm

3.5.2. Aufbau zur zeitlich hochauflösenden Emissionspektroskopie am vergrößerten Entladungsspalt

In diesem erweiterten Aufbau wird ein einzelner Entladungsspalt ($d = 70 \mu\text{m}$) gegenüber der gesamten Plasmaquelle (siehe Kapitel 3.5.1) mit Hilfe einer Detektionsoptik auf den ICCD-Kamerachip zur orts aufgelösten Analyse beziehungsweise auf den Spektrographen zur spektralen Analyse abgebildet. Dazu wird in dem bereits in Kapitel 3.3.1 erwähnten zylinderförmigen Modul innerhalb der würfelförmigen Kammer ein Objektiv (Leitz Wetzlar, 20-fach,

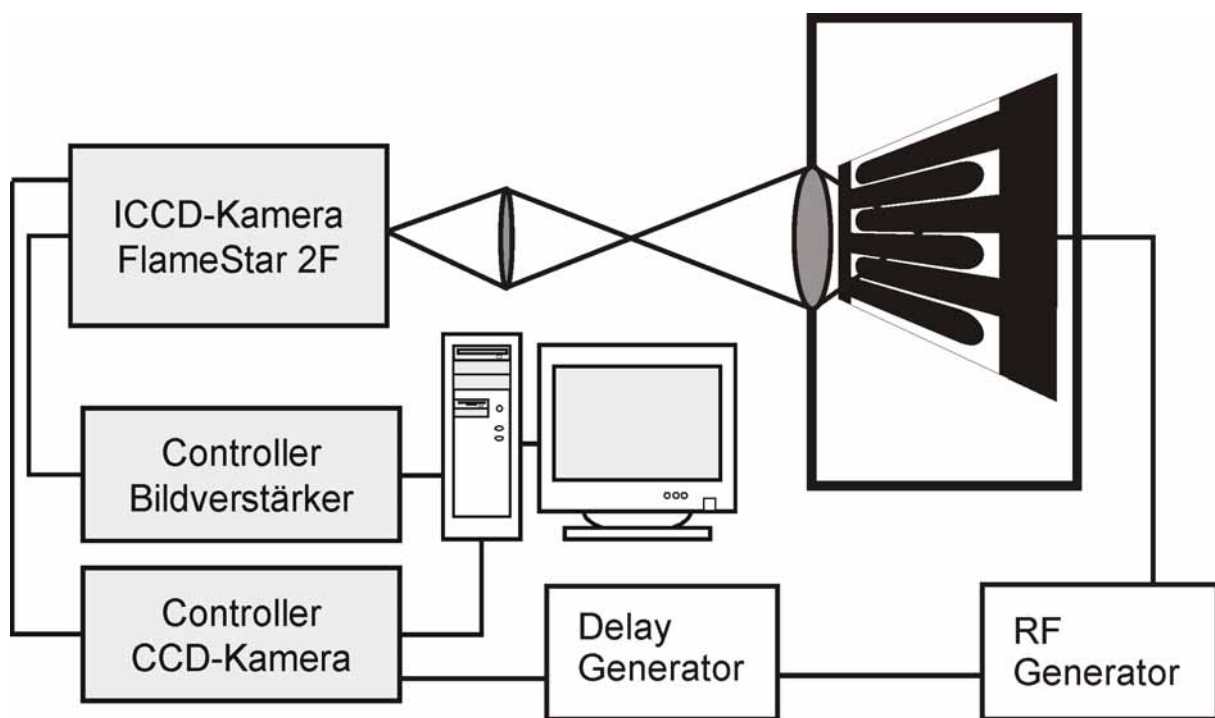


Abbildung 3.11: Aufbau zur zeitaufgelösten Beobachtung des 40-fach vergrößerten Entladungsspalt.

$f = 2 \text{ mm}$) höhenverstellbar eingesetzt und mit einer einfachen Linse als Okular (Suprasil, 2-fach, $f = 220 \text{ mm}$) außerhalb des Plasmareaktors zu einem Lichtmikroskop mit einer insgesamt 40-fachen Vergrößerung vereint. Mit diesem Aufbau kann der Entladungsspalt sowohl zweidimensional auf dem ICCD-Chip (siehe *Abbildung 3.11*) abgebildet werden, als auch nach spektraler Zerlegung im Spektrographen auf charakteristische Emissionslinien untersucht werden. Weiterhin wird die Emission einer Periode ($t = 73.74 \text{ ns}$) der Anregungsfrequenz von $f = 13.56 \text{ MHz}$ durch den kleinsten zeitlich einstellbaren lichtempfindlichen Bereich von 5 ns in der Bildverstärkereinheit (siehe Kapitel 3.5.1) mit Hilfe eines Delay Generators (Stanford Research Systems DG 535) zeitlich aufgelöst. Dazu müssen die Einzelaufnahmen in der wiederkehrenden Radiofrequenz entsprechend aufsummiert werden,

um eine verwertbare Signalstärke zu erreichen. Somit kann man sich also in 5 ns -Schritten entlang der Radiofrequenz bewegen und dabei die Leuchtzonen des Plasmas innerhalb des Entladungsspaltes, sowie den Verlauf der Population generierter Spezies innerhalb einer Entladungsperiode betrachten.

3.5.3. Aufbau zur zeitlich hochauflösenden laserinduzierten Emissionspektroskopie schichtbildender bzw. mikrozider Spezies

Mit Hilfe der laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie (LIF) ist es möglich, Spezies im elektronischen Grundzustand zu charakterisieren. Als Gas wird Stickstoffmonoxid (NO) ausgewählt, da dieses spektroskopisch besonders gut untersucht ist. Außerdem wird NO in unserer Forschungsgruppe mit einer LIF-Apparatur bis in den ppb-Bereich in der menschlichen Atemluft nachgewiesen und somit sind zusätzlich experimentelle Erfahrungswerte vorhanden.^{59,60,61} Bei LIF-Messungen wird ein schmalbandiges durchstimmbares Lasersystem dazu eingesetzt, um spektrale Übergänge von Atomen, Molekülen oder Ionen resonant anzu-

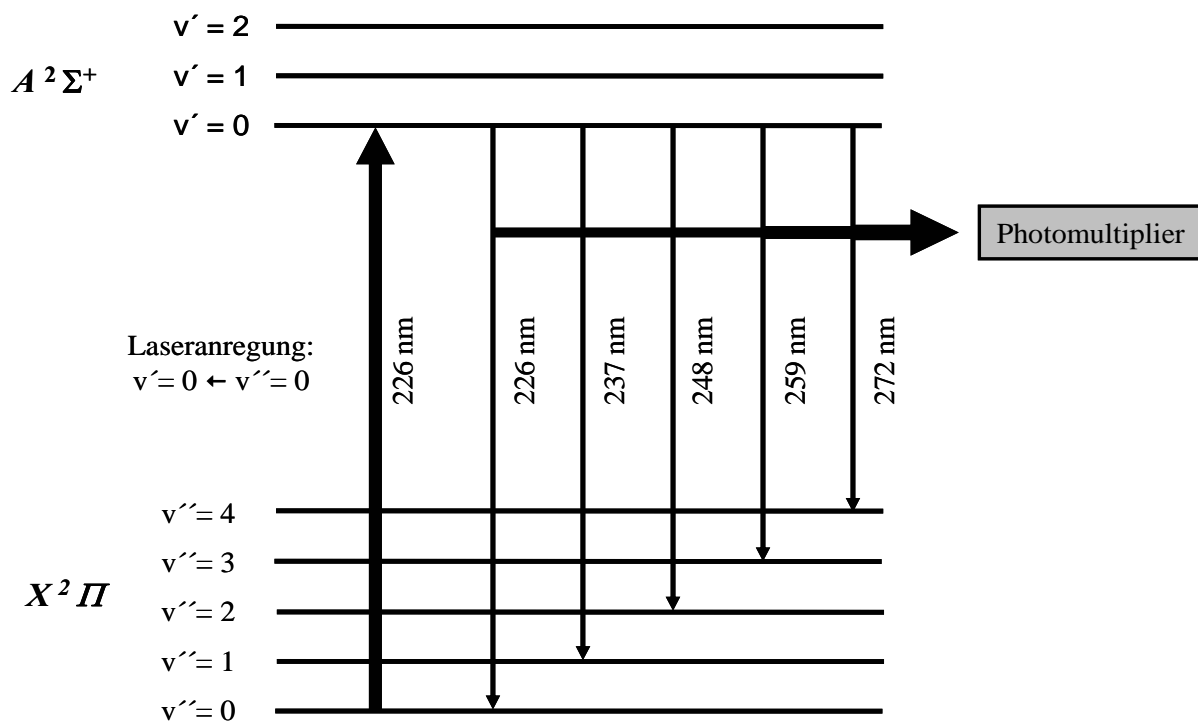


Abbildung 3.12: Vereinfachte schematische Darstellung (ohne Rotationsniveaus) eines Ausschnitts aus dem Termschema des Stickstoffmonoxids (NO). – Die Laseranregung erfolgt vom Schwingungsgrundzustand $v'' = 0$ des elektronischen Grundzustandes $X^2\Pi$ in den Schwingungsgrundzustand ($v' = 0$) des ersten elektronisch angeregten Zustandes $A^2\Sigma$.

regen. Die daraufhin spontan von der zu untersuchenden Spezies emittierte Fluoreszenz ist ein Maß für die Besetzung des ursprünglich angeregten Zustandes. *Abbildung 3.12* zeigt

$A^2\Sigma$. Die beim Übergang aus dem Zustand $A^2\Sigma$, $v'=0$ in die Zustände $X^2\Pi$, $v'=0, 1, 2, 3, 4$ emittierte Fluoreszenz, die so genannten γ -Banden des NO mit Maxima bei $\lambda \approx 226, 237, 248, 259$ und 272 nm, wird dann integral für jede durchgeführte Anregungswellenlänge im einfachsten Fall mit Hilfe eines Photomultipliers detektiert. Als Ergebnis solcher LIF-Messungen erhält man rotationsaufgelöste Fluoreszenzspektren, die schließlich zur Bestimmung der Temperatur der Neutralgasteilchen in einer Entladung herangezogen werden können. *Abbildung 3.13* zeigt den für die LIF-Messungen verwendeten experimentellen Aufbau. Der Experimentalreaktor wird so umgebaut, dass über drei Quarzfenster ein optischer Zugriff auf die Entladung möglich ist. Ein- bzw. Austrittsfenster des Laserstrahls befinden sich an zwei

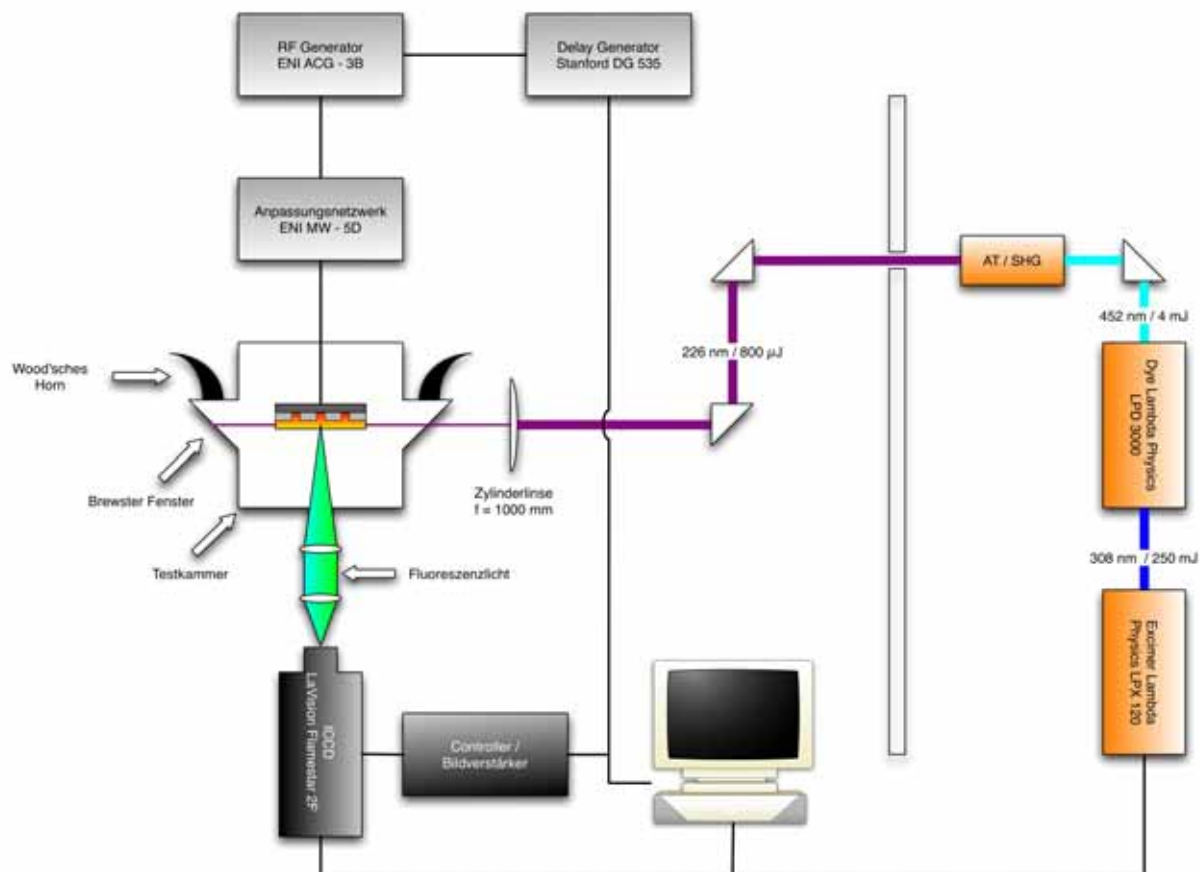


Abbildung 3.13: Experimenteller Aufbau zur laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie.

$A^2\Sigma$. Die beim Übergang aus dem Zustand $A^2\Sigma$, $v'=0$ in die Zustände $X^2\Pi$, $v''=0, 1, 2, 3, 4$ emittierte Fluoreszenz, die so genannten γ -Banden des NO mit Maxima bei $\lambda \approx 226, 237, 248, 259$ und 272 nm, wird dann integral für jede durchgeführte Anregungswellenlänge im einfachsten Fall mit Hilfe eines Photomultipliers detektiert. Als Ergebnis solcher LIF-Messungen erhält man rotationsaufgelöste Fluoreszenzspektren, die schließlich zur Bestimmung der Temperatur der Neutralgasteilchen in einer Entladung herangezogen werden können. *Abbildung 3.13* zeigt den für die LIF-Messungen verwendeten experimentellen Aufbau. Der Experimentalreaktor wird so umgebaut, dass über drei Quarzfenster ein optischer Zugriff auf die Entladung möglich ist. Ein- bzw. Austrittsfenster des Laserstrahls befinden sich an zwei

gegenüberliegenden Seiten des Reaktors, wo sie zur Minimierung von Streulichteeffekten jeweils mit Hilfe eines so genannten Auslegers aus Messing im Brewsterwinkel montiert werden. An die Ausleger angebrachte Woodsche Hörner dienen zur Unterdrückung von Rückreflexionen des Laserstrahls. Das verwendete Lasersystem besteht aus einem gepulsten, schmalbandigen (Bandbreite $\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$) und spektral durchstimmbaren Farbstofflaser (Lambda Physik, LPD 3000), der von einem XeCl Excimerlaser mit einer Wellenlänge von 308 nm (Pulsdauer ca. 15 ns) der Firma Lambda Physik (Typ LPX 100) gepumpt wird. Der Excimer-

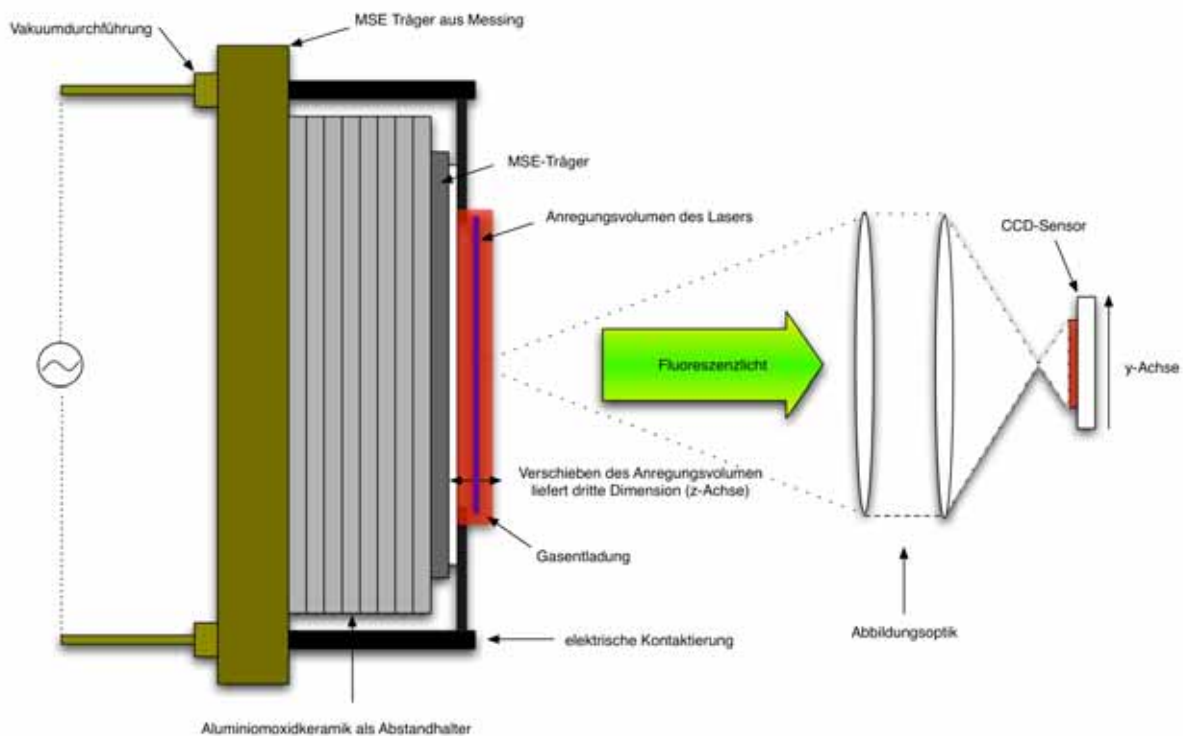


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der Messung. Anregungsvolumen des Lasers (blau) und Plasmazone (rot) sind vergrößert dargestellt.

laser liefert Pumpenergien von ca. 100 mJ/Puls – 200 mJ/Puls und wird typischerweise mit einer Repetitionsrate von 5 Hz bzw. 20 Hz betrieben. Für Messungen mit NO wird Laserstrahlung im Wellenlängenbereich von 224.5 nm–227 nm benötigt. Da dieser UV-Bereich nicht von Laserfarbstoffen abgedeckt wird, muss eine Frequenzverdopplungseinheit ($2\omega_1 = \omega_2$) nachgeschaltet werden. Als Farbstoff wird Coumarin 47 (Fa. Radiant Dyes) in methanolischer Lösung eingesetzt (durchstimmbar von 440 nm–484 nm, Maximum bei 456 nm, Photonenaustritt 18%). Zur notwendigen Frequenzverdopplung wird eine externe Einheit mit integriertem Autotracker (Radiant Dyes Scantrack) verwendet. Die Frequenzverdopplung erfolgt mit einem β -BBO Kristall (BBO = β -Bariumborat, β -BaB₂O₄). Zur Kompensation des Strahlversatzes

beim Durchgang durch den BBO befindet sich noch ein weiterer Kristall im Strahlengang. Nach dem Durchgang durch BBO und Kompensator durchläuft der Strahl eine Anordnung aus vier Pellin-Broker-Prismen, welche die Grundwelle von der frequenzverdoppelten Welle abtrennen. Nun durchläuft der Strahl einen Strahlteiler wo ein kleiner Prozentsatz der Intensität ausgekoppelt wird. Dieser wird auf eine zweigeteilte Photodiode geleitet, welche sowohl die einfallende Gesamtintensität, als auch Änderungen der Stralachse aufnimmt und an den Controller weiterleitet. Dieser verdreht nun ständig BBO und Kompensator, um maximale

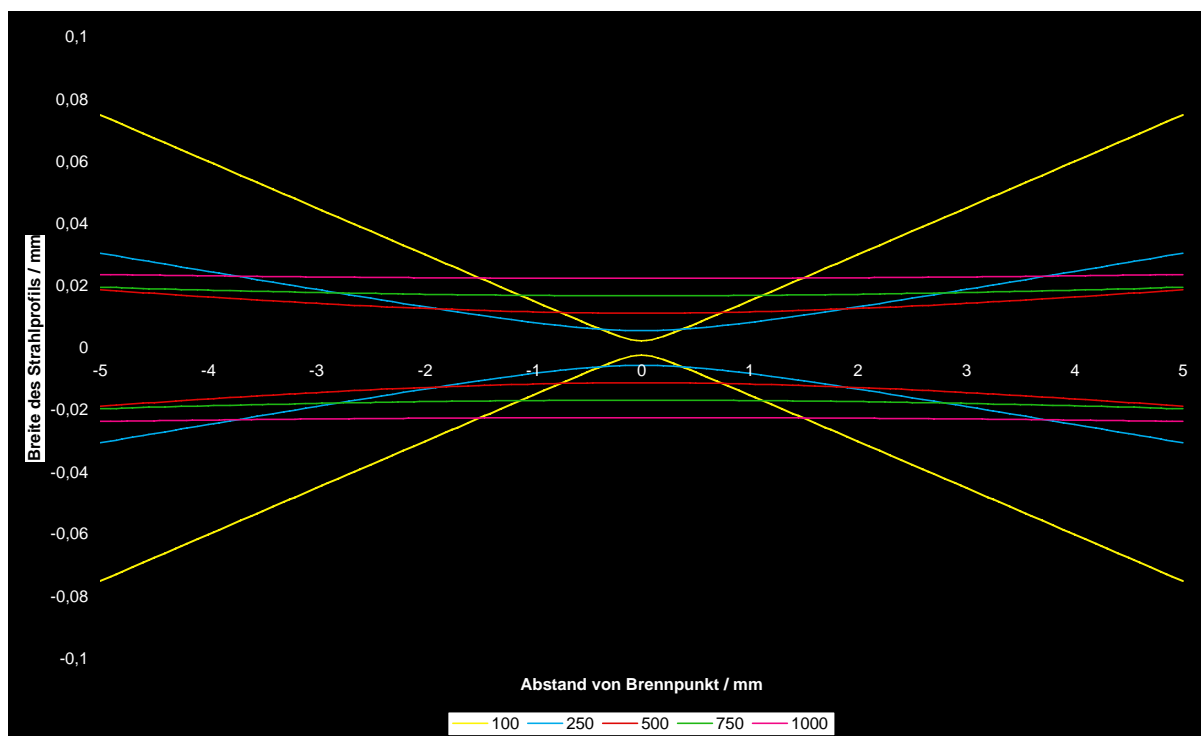


Abbildung 3.15: Breite des Strahlprofils um den Brennpunkt für verschiedene Brennweiten.

Intensität der 2. Harmonischen ohne Strahlversatz während eines Scans sicherzustellen. Der Hauptteil der Intensität wird nun über zwei Umlenkprismen parallel zur MSE-Oberfläche justiert und mittels einer Zylinderlinse ($f = 1000$ mm) fokussiert. Durch diese erhält man ein Strahlprofil von etwa $12 \text{ mm} \cdot 0,03 \text{ mm}$, also einen Laserfächer, der das Plasma in voller Höhe durchstrahlt. Die hohe Brennweite ist nötig, um ein weitgehend gleichmäßiges Strahlprofil (und damit eine konstante Leistungsdichte) über der gesamten MSE-Fläche sicherzustellen. *Abbildung 3.15* soll den Zusammenhang zwischen Brennweite und der Form des Strahlprofils verdeutlichen. Dargestellt ist das Strahlprofil für verschiedene Brennweiten in der Aufsicht. Die Position 0 auf der x -Achse entspricht dem Brennpunkt. Die dargestellten Profile ergeben sich auf Grundlage Gaußscher Strahlen. Es ist deutlich erkennbar, dass die Breite des

Strahlprofilen bei kurzen Brennweiten sehr stark mit wachsendem Abstand zum Brennpunkt zunimmt. Im Gegenzug ermöglicht eine kurze Brennweite maximale Leistungsdichten im Fokus. Längere Brennweiten liefern weitaus niedrigere Leistungsdichten, dafür wächst die Breite des Strahlprofils nur langsam mit der Entfernung zum Brennpunkt. Um nun ortsauflösende Messungen über der gesamten MSE Fläche (1 cm x 1 cm) durchführen zu können, ist eine weitgehend konstante Leistungsdichte über der gesamten Fläche wünschenswert und kann

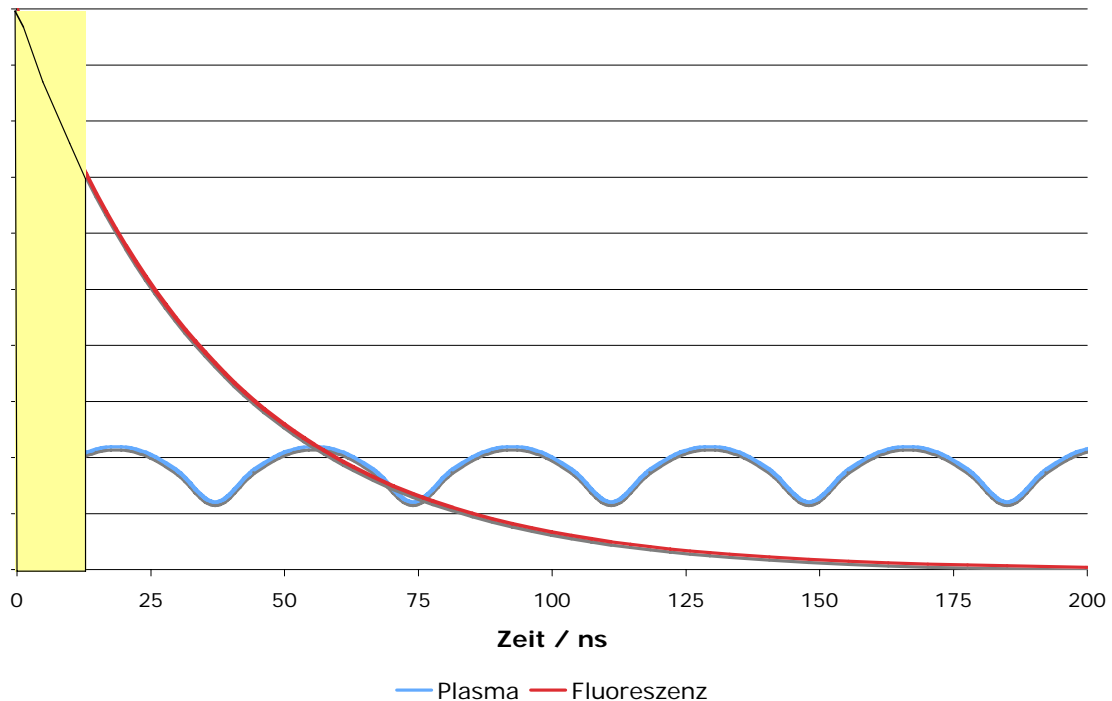


Abbildung 3.16: Vergleich von Fluoreszenzintensität und Plasmaleuchten. Wird nur ein kleiner Teil der Abklingkurve unmittelbar nach dem Laserschuss aufgenommen (gelber Bereich) kann die Plasmaemission wirkungsvoll unterdrückt werden.

mit Linsen von Brennweiten ab $f = 750$ mm erfüllt werden. Das Detektionssystem besteht im Wesentlichen aus einer Abbildungsoptik, der eigentlichen CCD-Kamera, dem Image-Intensifier sowie einem Computer zur Steuerung und Datenaufnahme. Mittels einer 2:1 Optik, bestehend aus zwei Suprasil-Linsen mit 100 mm und 200 mm Brennweite, wird die MSE auf der CCD-Oberfläche abgebildet. Die CCD-Kamera (Typ *LaVision Flamestar 2F*) verfügt über einen Sensor mit 576 x 384 Bildpunkten. Es wird nicht direkt das einfallende Fluoreszenzlicht detektiert. Dieses fällt auf eine MCP-Anordnung, in welcher jedes einfallende Photon eine Elektronenlawine erzeugt. Es sind Beschleunigungsspannungen bis zu 1 kV erreichbar. Die Elektronenlawine trifft auf eine Phosphorschicht und das grüne Leuchten des Phosphors wird detektiert. Durch dieses Verfahren geht zwar die Wellenlängeninformation verloren, dafür

lassen sich sehr kurze Belichtungszeiten (5 ns) erzielen, indem das MCP gegatet wird. Das System CCD/Image-Intensifier wird über einen Computer mit der Software DaVis (LaVision) angesteuert. Mit dieser ist es möglich mehrere Laserschüsse „on chip“ zu integrieren, wodurch das Signal/Rausch-Verhältnis drastisch verbessert werden kann. Das aufzubauende Experiment steht hohen Anforderungen gegenüber, denn mit dem Plasma ist eine weitere Lichtquelle neben der Fluoreszenz im Aufbau vorhanden.

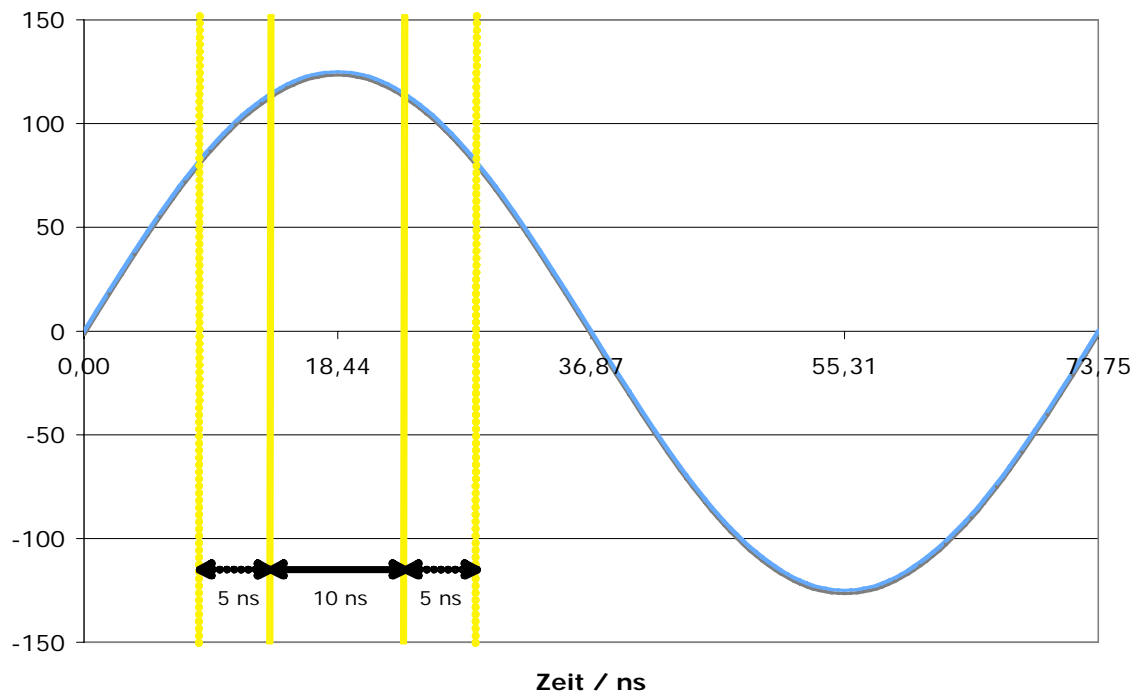


Abbildung 3.17: Erreichbare Zeitauflösung. Dargestellt ist eine Periode der Plasmaanregungsfrequenz. Die durchgezogenen gelben Linien kennzeichnen die Pulsdauer des Lasers, die gestrichelten Linien die Unschärfe durch den Jitter.

Außerdem erfordert die gewünschte Zeitauflösung relativ zur Plasmaanregungsfrequenz sehr kurze Laserpulse und eine exakte zeitliche Abstimmung der Einzelkomponenten. Diese Reihe von Rahmenbedingungen hat einen völlig anderen Ansatz bei der Konzeption des Messaufbaus erzwungen. Die wichtigste Aufgabe ist hierbei die weitgehende Unterdrückung der Plasmaemission gegenüber dem Fluoreszenzlicht. Da das Plasma Strahlung in einem sehr weiten Frequenzbereich emittiert, reicht die spektrale Filterung allein nicht aus und deshalb haben wir uns den unterschiedlichen zeitlichen Verlauf der Intensität beider Lichtquellen (Plasma und Fluoreszenz) zunutze gemacht. Die Intensität der Plasmaemission folgt dabei der Wechselspannung, wobei je nach gewähltem Druck das Plasma nicht zwingend am Nulldurchgang verlöscht. Die Intensität des Fluoreszenzlichtes fällt nach der Anregung durch den Laser

exponentiell ab. Die *Abbildung 3.16* verdeutlicht dies. Unmittelbar nach der Anregung ist das Fluoreszenzlicht deutlich intensiver als die Plasmaemission, aber schon nach ungefähr einer Periodendauer ist es so stark abgeklungen, dass nun das Plasma heller ist. Um nun das Fluoreszenzlicht möglichst unverfälscht aufnehmen zu können, muss das Detektionssystem so geschaltet werden, dass nur die ersten Nanosekunden nach der Anregung aufgenommen werden (siehe gelber Bereich in *Abbildung 3.16*). Ein schwerwiegender Nachteil dieses Vorgehens liegt in dem großen Verlust an Intensität, da ja ein Grossteil der Abklingkurve abgeschnitten wird. Diese Kombination aus hoher Empfindlichkeit und sehr kurzer Belichtungszeit ist durch den Einsatz einer *intensified CCD-Kamera* erreicht worden. Der Bildverstärker erhöht die Empfindlichkeit drastisch, kann mit extrem niedrigen Schaltzeiten angesteuert werden und bietet eine minimale Belichtungszeit von 5 ns. Dieser Wert ist sowohl im Vergleich zu der Fluoreszenzlebensdauer, als auch zur Periodendauer der Hochfrequenz als ausreichend kurz anzusehen. Ein weiterer kritischer Punkt ist das Erreichen einer befriedigenden Zeitauflösung. Wünschenswert wäre die relevanten Konzentrationen zu verschiedenen Phasen der Gasentladung untersuchen zu können. Das Plasma durchläuft sämtliche Stadien innerhalb einer Viertelperiode. Dieses entspricht bei der verwendeten Anregungsfrequenz einer Zeit von 18.44 ns. Entscheidend für die Zeitauflösung ist nun die Dauer des anregenden Laserpulses. Die absolute Obergrenze für die Pulsbreite ist eben die Dauer einer Viertelperiode. In diesem Fall ließen sich zumindest zwei charakteristische Punkte der Anregungsfrequenz unterscheiden, der Nulldurchgang (mit Dunkelentladung) und der Bereich um die Extrema. Dazu müsste der Laserpuls mit einer Phasenverschiebung von -45° bzw. $+45^\circ$ zur Anregungsfrequenz gezündet werden. Um aussagekräftige Messungen durchführen zu können, wäre es wünschenswert die Pulsbreite noch mindestens einmal zu halbieren. 9 ns können als befriedigend gelten, eine weitere Halbierung auf ca. 5 ns wäre ideal. Pulsbreiten in der Größenordnung von den geforderten 9 ns sind mit üblichen Excimer / Farbstofflaserkombinationen durchaus erreichbar. Eine kritische Größe ist hierbei allerdings der Jitter (zeitliche Fluktuation der Signalcharakteristik). Dieser sollte extrem gering sein (maximal 5 ns). Wird der Laser relativ zur Hochfrequenz getriggert, kann so die Periode „abgefahren“ werden (siehe *Abbildung 3.17*). Eine Anforderung an den zu erstellenden Aufbau wäre die Möglichkeit orts aufgelöst (idealerweise dreidimensional) messen zu können. Die zweidimensionale Auflösung parallel zur Elektrodenoberfläche wird durch den CCD-Sensor erreicht. Die Auflösung des verwendeten CCD-Sensors liegt bei 576 x 384 Bildpunkten. Wenn es gelingt die aktive Fläche der MSE (1 cm x 1 cm) optimal abzubilden, entspricht dies einer

Auflösung von $26.04 \mu\text{m}/\text{pixel}$, das bedeutet, dass ca. 3 Bildpunkte zur Abbildung jedes Elektrodenspaltes zur Verfügung stehen. Dieser Wert ist schon als sehr gut anzusehen, kann aber gegebenenfalls durch Verwendung einer Mikroskoptik noch deutlich verbessert werden. Um nun alle in der abgebildeten Fläche vorhandenen Spezies gleichzeitig nachzuweisen,

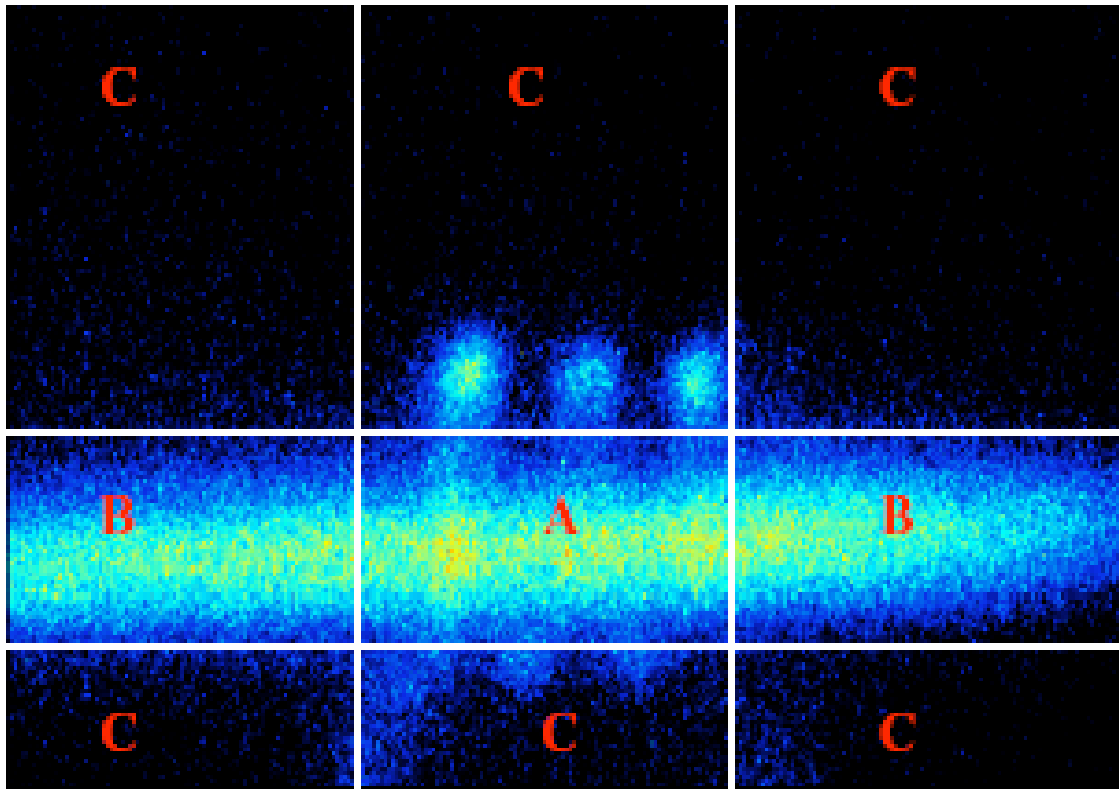


Abbildung 3.18: Beispiel des Kamerabildes bei Aufnahme mit Plasma (100 mbar, 3% NO in He). Quadrat A liefert das LIF-Spektrum mit Plasma, B das Spektrum ohne Plasma. Alle mit C markierten Flächen sind ungenutzte Sensorfläche. Um eine gute Ortsauflösung zu erzielen müssen diese durch eine geeignete Abbildungsoptik minimiert werden.

müssen diese gleichzeitig angeregt werden. Dazu wurde der Laserstrahl vor dem Eintritt in die Kammer mit einer Zylinderlinse in y-Richtung aufgeweitet und bezogen auf die Abbildung von rechts nach links parallel zur Elektrodenoberfläche eingestrahlt (siehe *Abbildung 3.14*). Um nun auch noch die dritte Dimension zu erfassen müssen zwei Bedingungen erfüllt sein. Die Tiefe des Anregungsvolumens muss klein gegenüber der Tiefe des Plasmavolumens (ca. 1 mm, abhängig vom Druck) sein, nur dann ist eine feine Auflösung in z-Richtung möglich. Weiterhin muss die Möglichkeit bestehen, den Laserfächer sehr präzise in z-Richtung zu verschieben. Sind beide Voraussetzungen erfüllt, kann die gewünschte Auflösung in der dritten Dimension erhalten werden, indem für verschiedene Abstände zwischen Laserfächer und Elektroden-

oberfläche jeweils eine Messung durchgeführt wird. Limitierende Faktoren sind hierbei die Tiefe des Anregungsvolumens, die Genauigkeit, mit der der Laserfächer innerhalb des Plasmavolumens positioniert werden kann, sowie die aufzuwendende Messzeit. Werden alle genannten Kriterien erfüllt, steht ein mächtiges Werkzeug zur Untersuchung zahlreicher Plasmaparameter sowie zur Verfolgung im Plasma stattfindender Reaktionen zur Verfügung. Anhand einer Aufnahme soll gezeigt werden, welche Informationen sich mit diesem Aufbau erhalten lassen. *Abbildung 3.18* zeigt ein typisches Bild für eine Messung mit gezündetem Plasma. Die waagrecht verlaufende Zone hoher Intensität (A+B) zeigt fluoreszierendes NO. Die drei hellen Punkte im zweiten Quadranten (C) zeigen intensives Plasmaleuchten an. Dieses Bild verdeutlicht einen wesentlichen Vorteil der Detektion mittels CCD-Sensor. Anders als bei Verwendung eines Photomultipliers kann **während der Messung** beurteilt werden, welche Quellen zur Gesamtintensität beitragen. Von außen in die Kammer fallendes Streulicht wäre in den mit „C“ beschrifteten Feldern zu identifizieren, weiterhin kann das Intensitätsverhältnis von Fluoreszenzlicht zu Plasmaleuchten leicht beurteilt werden. Da die Aufnahme Bereiche mit (A) und ohne (B) Plasma erfasst, können in einem Durchgang zwei Spektren erhalten werden. Damit ist eine Aussage über den Einfluss des Plasmas etwa auf die Population der Rotationszustände möglich. Aus den so erhaltenen Spektren lässt sich somit die Neutralgastemperatur des Plasmas bestimmen. Weiterhin ist es möglich für jeden einzelnen Bildpunkt ein Spektrum zu generieren, womit Aussagen über lokale Unterschiede hinsichtlich Plasmatemperatur oder der Konzentration der detektierten Spezies möglich sind. Die durch den CCD-Sensor ermöglichte 2D-Auflösung lässt sich noch um die dritte Dimension erweitern, indem der anregende Laserfächer parallel zur Elektrodenoberfläche verschoben wird. Durch Anpassen der Delay Line können weiterhin Aufnahmen an verschiedenen Punkten entlang der Plasmaanregungsfrequenz erhalten werden. So ist es möglich verschiedene Stadien der Entladung zu untersuchen (Townsendbereich, Glimmentladung). Bei genügend hoher Auflösung der einzelnen Peaks (entsprechend einer geringen Schrittweite des Scans) lassen sich auch aus der Form der einzelnen Peaks wichtige Informationen gewinnen. So korreliert die Peakbreite über die *Stark-Verbreiterung* mit der Elektronendichte⁶². Ist diese hoch genug liegt der Stark-Effekt in der Größenordnung der Doppler-Verbreiterung. Der Stark Effekt beschreibt dabei eine Linienverbreiterung durch Verkürzung der Lebensdauer eines definierten Zustandes des Wasserstoffatoms. Leider reicht die Elektronendichte des mit Hilfe der MSE erzeugten Plasmas von etwa 10^{18} Elektronen pro m^3 nicht aus, um einen messbaren Stark-Effekt zu erzeugen.

3.6. Massenspektrometrische Online-Produktanalyse des Beschichtungs-experimentes

Die Quadrupolmassenspektrometrie⁶³ stellt ein kostengünstiges und unkompliziertes Verfahren zur online Endproduktanalyse dar. In den kompakten und sehr leistungsfähigen Quadrupolgeräten erfolgt – ihrem Namen entsprechend – die Massentrennung über die Resonanzfrequenz in einem hochfrequenten elektrischen Quadrupolfeld, das im Idealfall durch vier parallele

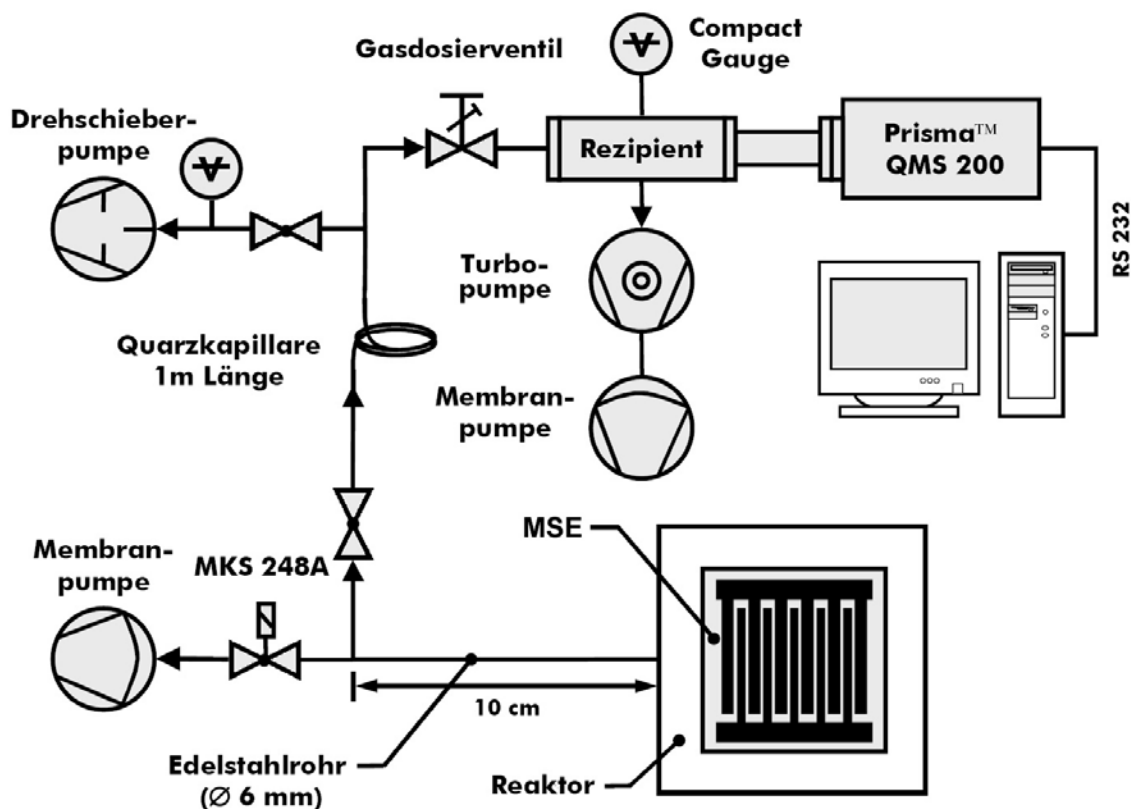


Abbildung 3.19: Aufbau zur Online-Produktverfolgung mittels QMS.

hyperbolische Stabelektroden erzeugt wird und das aus einem Gleichspannungs- und einem Wechselspannungsanteil besteht. Der in dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau ist in *Abbildung 3.19* schematisch dargestellt. Es wurde ein Quadrupolmassenspektrometer vom Typ Prisma™ QMS 200 mit einem Massenbereich von 1 u – 200 u der Fa. Pfeiffer, Asslar, eingesetzt. Das QMS 200 ist mit einer offenen Gitterionenquelle (Iridium yttriert) ausgestattet und arbeitet zum einen mit einem Faraday-Auffänger und zum anderen mit einem Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (Channeltron) als Detektor. Die minimale Nachweisgrenze liegt bei 10^{-11} mbar (Faraday) bzw. 10^{-14} mbar (Channeltron). Die Auflösung über den gesamten Messbereich beträgt $< 10\%$. Damit ein optimales Ansprechverhalten des Spektrometers gewähr-

leisten werden konnte, erfolgte die kontinuierliche Probennahme bei den durchgeführten Messungen an einer Verzweigung nur etwa 10 cm hinter dem Reaktorausgang.

Der maximal zulässige Betriebsdruck des Faraday-Detektors bzw. des Channeltrons liegt bei $1 \cdot 10^{-4}$ mbar bzw. $1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Um Messungen auch bei höheren Drücken bis hin zum Atmosphärendruck vornehmen zu können, musste zur Druckreduzierung ein zweistufiges Gaseinlass-System, bestehend aus einer Kapillare und einem Dosierventil, eingesetzt werden. Hierdurch wird ein entmischungsfreies Einlassen des Gasgemisches gewährleistet. Die 1 m lange Quarzkapillare wird dabei von einem beheizbaren Rohr aus Edelstahl umgeben, so dass eine Kondensation von Dämpfen in der Kapillare weitestgehend verhindert werden kann.

Der Probengasstrom wird mit einer Drehschieberpumpe in Korrosivgas-Ausführung (Typ DUO 2.5 C, Fa. Pfeiffer), durch die Kapillare gepumpt. Dabei erfolgte eine Druckreduktion auf etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Um die Rückströmung von Kohlenwasserstoffen aus der Pumpe zu unterbinden, wird diese mit einer Adsorptionsfalle (Aktivkohle) versehen. Als zweite Druckreduzierungsstufe wird ein einstell- und absperrbares Ganzmetall-Gasdosierventil mit minimalen Totvolumen verwendet (Typ UDV 40, Fa. Pfeiffer). Der Druck im Rezipienten (bei der Mehrzahl der Messungen zwischen $1 \cdot 10^{-7}$ mbar und $1 \cdot 10^{-6}$ mbar) wird durch einem Turbo-Drag-Pumpstand (Typ TSU 071 E, Fa. Pfeiffer) mit Membranvorpumpe aufrechterhalten und mit Hilfe eines Compact FullRange™ Gauge (Typ PKR 261, Fa. Pfeiffer) überwacht. (Es handelt sich dabei um eine Kombination aus Kaltkathode und Pirani Messröhre, die über einen Druckbereich von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar bis 1000 mbar arbeitet.

Die Bedienung des Massenspektrometers erfolgt über die serielle Schnittstelle eines Personalcomputers mit Hilfe des im Lieferumfang enthaltenen Windows™-Softwarepakets Balzers Quadstar™ 422, wobei zur Untersuchung der Gaszusammensetzung zwei verschiedene Messarten des Massenspektrometers genutzt wurden. Um sich einen ersten Überblick über alle vorhandenen Gase zu verschaffen, wird die Messart „Scan Analog“ verwendet. Hierbei wird der Ionenstrom als Funktion des Masse/Ladungs-Verhältnisses (m/e) bestimmt und entsprechend auf dem Bildschirm dargestellt. Während die Scan Analog Messung leicht qualitative Aussagen über die Gaszusammensetzung erlaubt, ist sie zur Verfolgung der zeitlichen Änderung von Gaszusammensetzungen weniger geeignet. Für diese Zwecke wird eine andere Messart, die sogenannte MID-Messung (Multiple Ion Detection), verwendet. Dabei werden nur die vorher angegebenen, interessierenden Massenzahlen angesprungen und deren Intensitäten,

d. h. Ionenströme bestimmt. Auf dem Monitor erfolgt dann eine kontinuierliche Darstellung der gemessenen Ionenströme in Abhängigkeit von der Zeit bzw. als Funktion der durchgeführten Messzyklen. Beim verwendeten Versuchsaufbau beträgt die Ansprechzeit des Massenspektrometers etwa 30 s - 50 s, bis erste Konzentrationsänderungen nach dem Ein- bzw. Ausschalten der Entladung registriert werden. Die Ionenquellenspannung beträgt bei allen Messungen 77 V, entsprechend einer Elektronenenergie von 77 eV. Dies ist ein typischer Wert, der bereits am QMS voreingestellt ist. Für die am Sekundär-Elektronen-Vervielfacher anliegende Spannung (SEV-Spannung) wurde ebenfalls der voreingestellte, typische Wert von 1400 V beibehalten.

4. Charakterisierung der MSE Plasmaquelle

4.1. Experimente bei einer Anregungsfrequenz von $f = 13.56$ MHz

4.1.1. Strom-Spannungscharakteristika des MSE Plasmas bei Atmosphärendruck

Für Helium, Neon und Argon wurde mit Hilfe der V/I-ProbeTM die Strom-Spannungscharakteristik aufgenommen. Dabei wurden zwei Ziele verfolgt. Zum einen sollte überprüft werden, in wie weit die tatsächliche Abhängigkeit von Strom und Spannung mit dem durch den DC-Townsend-Mechanismus vorhergesagten (siehe *Abbildung 2.1*) übereinstimmt und zum anderen sollte untersucht werden, ob sich die Eigenschaften des Plasmas bei verschiedenen Leistungen signifikant unterscheiden. Der experimentell erhaltene Verlauf der Zündung in *Abbildung 4.1* stimmt mit dem von der DC-Theorie postulierten sehr gut überein. In Helium

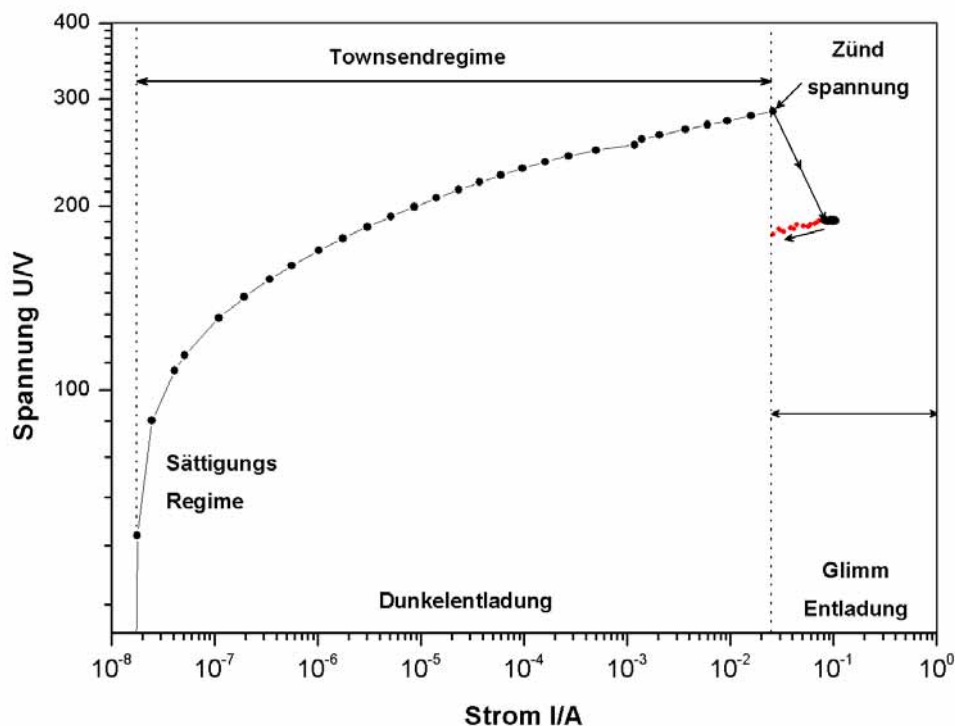


Abbildung 4.1: Strom-Spannung Charakteristik eines Zündvorgangs in Ar bei 1000 mbar.

und Neon wurden keine verwertbaren Verläufe erhalten, da die zur Zündung nötigen, niedrigen Leistungen so gering waren, dass die Auflösung der Messungen in 1 W Schritten nicht ausgereicht hat, den Zündmechanismus abzubilden. In einer weiteren Messung wurde der Strom-Spannungsverlauf weit über den Zeitpunkt der Zündung hinaus verfolgt und mittels optischer Emissionsspektroskopie (siehe *Abbildung 4.9*, *Abbildung 4.11* und *Abbildung 4.13*)

die Charakteristika der Lichtemission des Plasmas bis zur Ausbildung eines thermischen Plasmas aufgenommen.

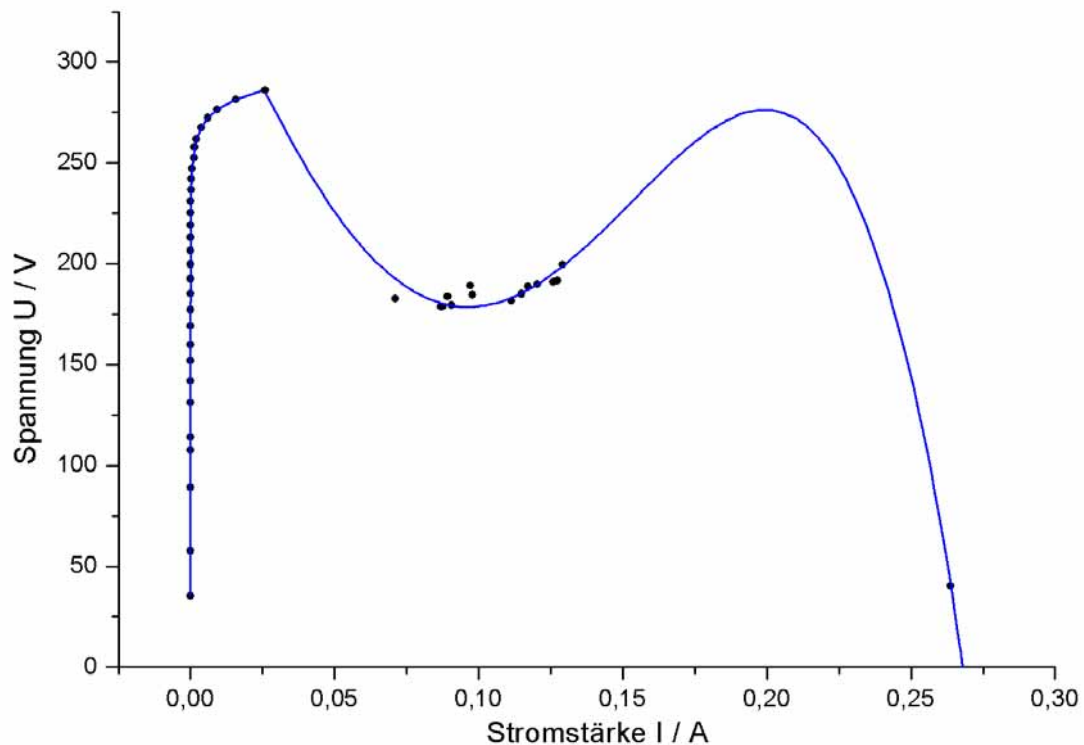


Abbildung 4.2: Strom-Spannung Charakteristik in Ar bei 1000 mbar bis zur Ausbildung eines thermischen Plasmas.

Es ist in den Spektren deutlich erkennbar, dass sich die Charakteristika des Plasmas kaum mit der Leistung ändern. Zwar ist eine Erhöhung der Intensität der Normierpeaks in fast allen Fällen erkennbar, dies ist allerdings leicht dadurch zu erklären, dass nach erfolgter Zündung die vom Plasma bedeckte Fläche mit steigender Leistung anwächst.³⁶ Nach der Zündung befindet man sich im *glow discharge regime*, in dem die Spannung der Entladung nahezu unabhängig vom Strom ist. Mit der Zunahme des Stroms nimmt der Anteil der vom Plasma bedeckten Fläche zu, bis die gesamte Elektrode vom Plasma bedeckt ist und man schließlich in den Bereich des *abnormal glow* vordringt, in dem wiederum die Spannung eine Funktion des Stroms ist, bis es zur Überwindung eines weiteren Potentials und der Ausbildung eines thermischen Plasmas kommt.

4.1.2. Leistungsabhängige 2D-Beobachtung der vergrößerten Mikroentladung bei Atmosphärendruck in Helium und Argon.

Allgemein gilt für die Kapazität eines Kondensators die folgende Gleichung.

$$C = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad (4.1)$$

mit der Dielektrizitätskonstante ε_0 im Vakuum, der Kondensatorfläche A und dem Elektrodenabstand d . Die relative Dielektrizitätskonstante ε_r ist von der Plasmaleistung abhängig. Mit Hilfe von Gleichung 2.35 in Kapitel 2.4.2 lässt sich die Kapazität berechnen. Nachdem dieser Wert um die Kapazität des Systems (Zuleitungen, parasitäre Entladungen, MSE-Träger) korrigiert wird, ergibt sich die Kapazität C_{MSE} der MSE. Vor der Zündung ist C_{MSE} und somit auch ε_r konstant. Es gilt

$$\frac{C_{MSE}}{C_{MSE}^{vor}} = \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_r^{vor}} \quad (4.2)$$

Daraus lässt sich die aktuelle relative Dielektrizitätskonstante berechnen. Für 1000 mbar in Helium gilt $\varepsilon_r^{vor} = 1.00006364$ während für 1000 mbar in Argon $\varepsilon_r^{vor} = 1.000545$ gilt.⁶⁴ Wie bereits in Kapitel 2.4.4 erwähnt, ist es möglich anhand einer genaueren Betrachtung der Entladung aus der Abmessung der Dunkelzone zwischen Plasma und Elektrode die Debye Länge λ_D abzuschätzen. Über die Gleichung 4.3 (siehe Kapitel 2.2.4) ist die Debye-Länge mit folgenden Parametern verknüpft.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \cdot k \cdot T_e}{e^2 \cdot n_e}} \quad (4.3)$$

Hierbei ist k die Boltzmannkonstante, T_e die Temperatur der Elektronen, e die Elementarladung und n_e die Elektronendichte. Durch die Zündung eines Plasmas werden Elektronen unterschiedlicher kinetischer Energie generiert. Eine Energie- und damit Temperaturverteilung der Elektronen ist, wie in Kapitel 2.2.3 erwähnt, mit einer Langmuir-Sonde nicht messbar. Die Elektronendichte kann allerdings über ein von Park et al.¹² entwickeltes Modell berechnet werden, wobei die Stromdichte durch folgende Gleichung

$$\frac{I_p}{A_p} = n_e \cdot e \cdot \mu_e \cdot E_{bulk} \quad (4.4)$$

definiert ist. A_P gibt die aktive Plasmafläche und μ_e die Beweglichkeit der Elektronen wieder. Für Helium beträgt $\mu_e = 0.107 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, während für Argon $\mu_e = 0.043 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ beträgt.⁶⁵ Die aktive Plasmafläche umfasst 5 Elektrodenspalten mit je einer Fläche von $1.14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$. E_{bulk} ist die effektive Feldstärke des Plasmas, die sich gemäß

$$E_{\text{bulk}} = \frac{E}{\varepsilon_r} \quad (4.5)$$

ergibt. Es lässt sich also nun aus den gelieferten Werten der VI-ProbeTM bei jeder eingespeisten Leistung die Elektronendichte berechnen. Aus der parallelen Beobachtung des Entladungspaltes kann weiterhin die Debye-Länge gemessen werden, um insgesamt eine gemittelte Elektronentemperatur abzuschätzen. Die Messungen wurden für die Gase Helium und Argon bei Atmosphärendruck durchgeführt. Die *Abbildung 4.3* und *Abbildung 4.4* zeigen die beobachtete Entladung mit der dazugehörigen schrittweise erhöhten Generatorleistung (in Klammern) bzw. Plasmawirkleistung.

*Tabelle 4.1: Parameter zur Bestimmung der Elektronentemperatur aus der errechneten Elektronendichte und den experimentellen λ_D -Werten aus *Abbildung 4.3* und *Abbildung 4.4*.*

Helium				Argon			
<i>Leistung P</i> <i>W</i>	n_e m^{-3}	λ_D $\cdot 10^{-6} \text{ m}$	T_e eV	<i>Leistung P</i> <i>W</i>	n_e m^{-3}	λ_D $\cdot 10^{-6} \text{ m}$	T_e eV
14	$1.59 \cdot 10^{18}$	8.7	2.2	26	$1.36 \cdot 10^{18}$	3.7	0.3
15	$1.59 \cdot 10^{18}$	8.4	2.0	27	$1.28 \cdot 10^{18}$	8.1	1.5
16	$1.63 \cdot 10^{18}$	12.0	3.9	28	$1.26 \cdot 10^{18}$	1.3	3.7
17	$1.64 \cdot 10^{18}$	4.7	0.6	29	$1.14 \cdot 10^{18}$	9.7	1.9
18	$1.68 \cdot 10^{18}$	3.7	0.4	30	$1.50 \cdot 10^{18}$	9.2	2.3
19	$1.70 \cdot 10^{18}$	2.6	0.2	31	$6.59 \cdot 10^{18}$	8.6	8.8
20	$1.76 \cdot 10^{18}$	6.7	1.4	32	$7.99 \cdot 10^{18}$	1.0	14.6
21	$1.75 \cdot 10^{18}$	5.2	0.9	33	$8.04 \cdot 10^{18}$	1.1	18.3
22	$1.83 \cdot 10^{18}$	3.7	0.4	34	$8.02 \cdot 10^{18}$	9.6	13.3
23	$1.81 \cdot 10^{18}$	4.99	0.8	35	$7.99 \cdot 10^{18}$	7.0	7.2
24	$1.85 \cdot 10^{18}$	8.2	2.2	36	$7.94 \cdot 10^{18}$	6.8	6.6
25	$1.83 \cdot 10^{18}$	11.0	4.1	37	$8.02 \cdot 10^{18}$	4.9	3.5
				38	$8.09 \cdot 10^{18}$	9.4	13.0
				39	$8.08 \cdot 10^{18}$	1.4	30.1
				40	$8.23 \cdot 10^{18}$	1.1	19.8

Die errechneten Parameter sind in *Tabelle 4.1* zusammengestellt und geben des Weiteren

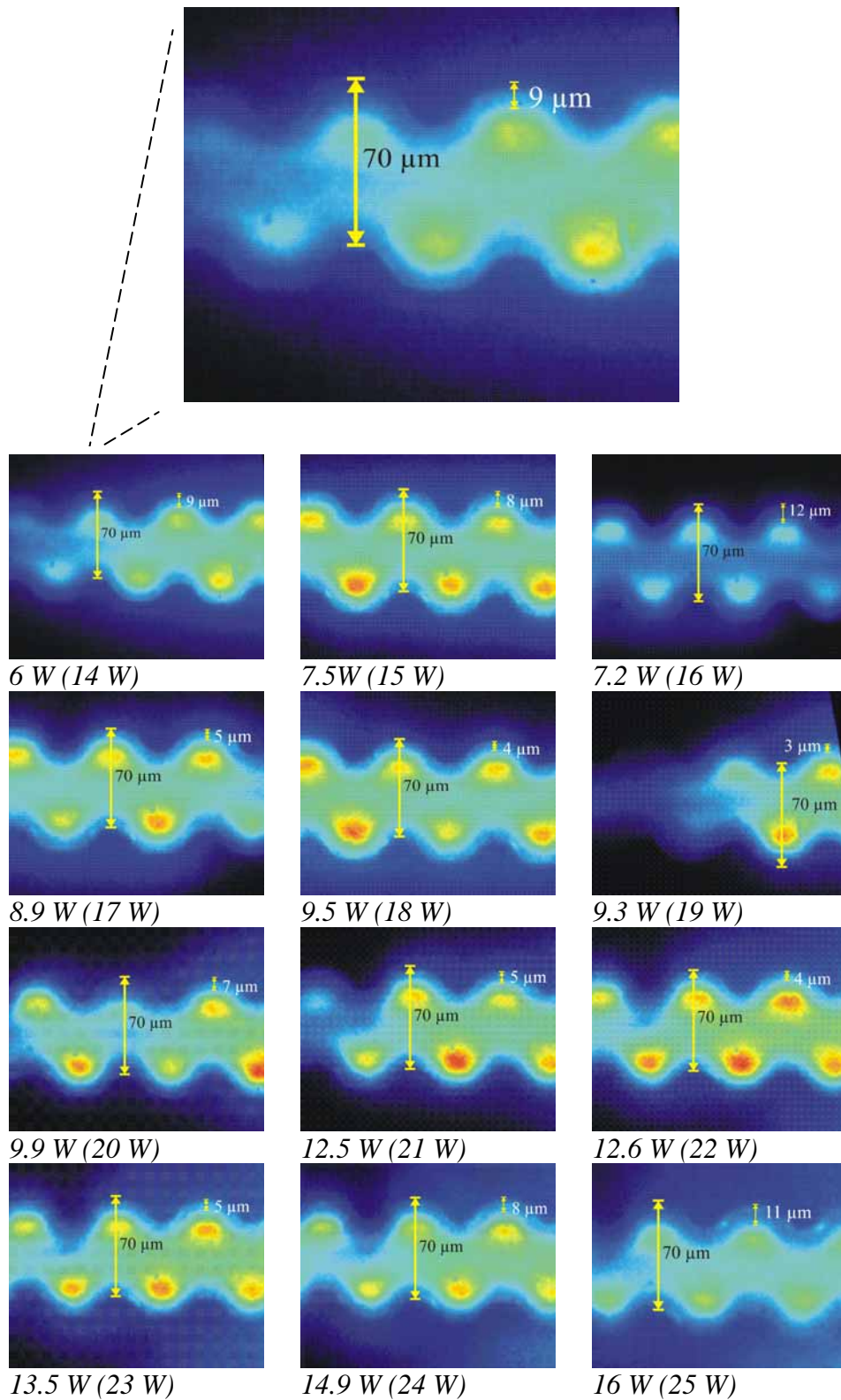


Abbildung 4.3: Leistungsabhängige 2D-Mikroentladung in Helium bei 1000 mbar. ICCD-Kamera-Aufnahmen des 40-fach vergrößerten Entladungsspalt bei verschiedenen eingekoppelten Leistungen.

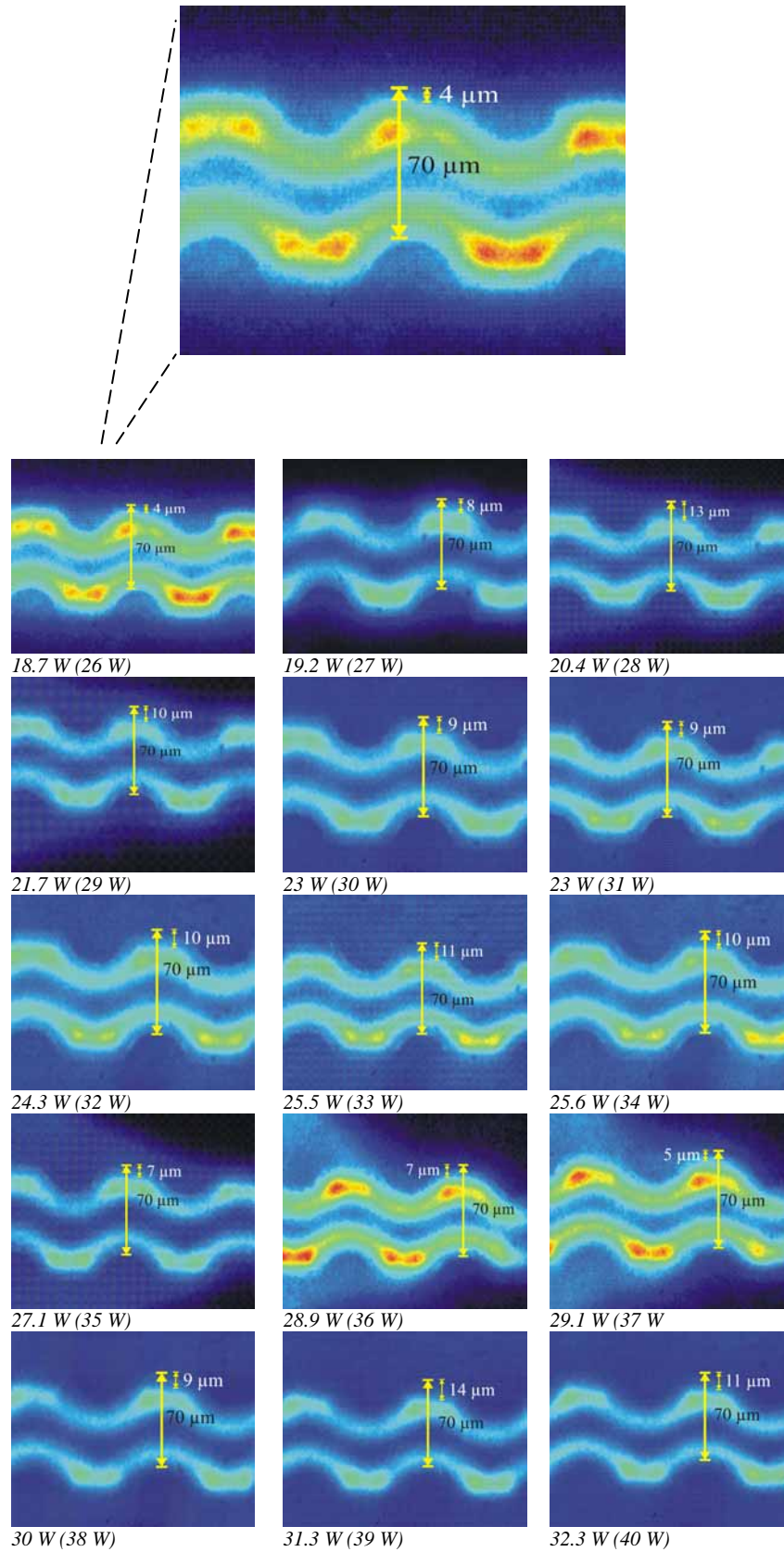


Abbildung 4.4: Leistungsabhängige 2D-Mikroentladung in Argon bei 1000 mbar. ICCD-Kamera-Aufnahmen des 40-fach vergrößerten Entladungsspalt bei verschiedenen eingekoppelten Leistungen.

Auskunft über die in *Abbildung 2.5* dargestellte Einteilung des Plasmatyps. Es handelt sich demnach, neben der bereits erfolgten Einteilung durch die U-I-Charakteristik in Kapitel 4.1.1, um ein Plasma mit der charakteristischen Elektronendichte einer Glimmentladung zwischen $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} - 6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ($2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3} - 6 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$) und einer Debyelänge von $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ bis $7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ ($5 \cdot 10^{-6} \text{ m} - 7 \cdot 10^{-6} \text{ m}$). Zu den Distanzpfeilen in *Abbildung 4.3* und *Abbildung 4.4* ist zu erläutern, dass die Aufnahmen in ihrer Vergrößerung leicht variieren, und dadurch der Abstand zwischen den Elektroden ($70 \text{ }\mu\text{m}$) immer neu in der ausgegebenen Bilddatei abgemessen werden musste.

Dadurch musste ebenso der Abstand des Elektrodenschildes für jedes Bild einzeln berechnet werden. Allgemein ist anhand *Tabelle 4.1* mit zunehmender Leistung eine Zunahme der Elektronendichte zu beobachten. Es zeigt sich ebenso eine Zunahme der Elektronentemperatur mit zunehmender Leistung in Helium bis zu einem Maximalwert von 4 eV. Da die Entladung in Argon erst mit bedeutend höheren Spannungen zündet, zeigt sich eine bedeutend höhere abgeschätzte Elektronentemperatur, die sich in dem Experiment bis zu einem Maximalwert von 30 eV kontinuierlich mit zunehmender Leistung steigert.

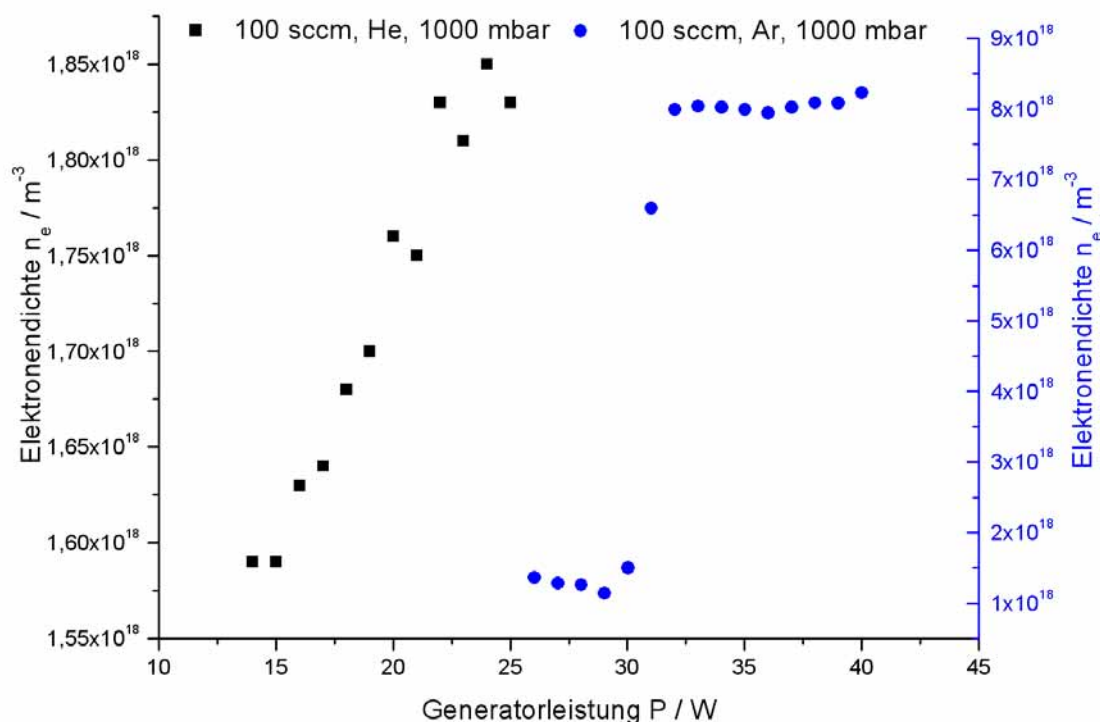


Abbildung 4.5: Auftragung der der Elektronendichte über die eingespeiste Generatorleistung aus Tabelle 4.1.

Die errechneten Werte in *Tabelle 4.1* sind allerdings kritisch zu betrachten. Nicht nachzuvollziehen ist beispielsweise der Sprung der Elektronendichte in Argon von einem Wert von $n_e = 1.50 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ auf einen Wert von $n_e = 6.59 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ bei einer Steigerung der Generatorleistung von 30 W auf 31 W. Dieser Sprung deutet auf den auffälligsten Unterschied der Entladungen in Helium und Neon gegenüber der in Argon bei Atmosphärendruck hin. Die Entladungen in Helium und Neon bilden sich nach der Zündung sehr viel homogener zwischen allen fünf Entladungsspalten aus und verändern kaum ihr eingenommenes Entladungsvolumen. Es war daher bedeutend einfacher mit dem oben erwähnten Modell die Elektronendichten und nachfolgend die Elektronentemperaturen für Helium abzuschätzen. Diese Tatsache spiegelt sich auch in der bedeutend homogener wirkenden graphischen Auftragung der Elektronendichte gegenüber der Generatorleistung in *Abbildung 4.5* wieder. Argon hingegen zündet bei Atmosphärendruck zunächst in einem Spalt und füllt dann unabhängig von der Generatorleistung zeitlich unbestimmt ein größeres Entladungsvolumen über mehrere Entladungsspalten aus oder zieht sich in ein kleineres Entladungsvolumen zurück. Diese Fluktuation der aktiven Plasmafläche bildet daher den Ursprung für den sprunghaften Anstieg der berechneten Elektronendichte und damit auch der Elektronentemperatur. Es ist daher nur möglich aus den Experimenten in Argon auf eine gemittelte Elektronendichte von $5.7 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ und eine gemittelte Elektronentemperatur von ca. 3 eV zu schließen, wohingegen die Experimente in Helium zwar einen guten Verlauf der Elektronendichte abbilden, aber durch die Fluktuation der Schilddicke ebenfalls nur eine Aussage über eine gemittelte Elektronendichte von $1.7 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ und eine gemittelte Elektronentemperatur von ca. 1.5 eV möglich ist.

Ebenso wird man in den, aus diesem Grund durchgeführten, zeitlich aufgelösten Aufnahmen der Entladungen im nächsten Kapitel bei einer konstanten eingespeisten Generatorleistung von 25 W sehen (siehe *Abbildung 4.6* und *Abbildung 4.7*), dass die *Abbildung 4.3* und *4.4* einen zeitlich gemittelten Eindruck der Entladung zeigen. Hierbei wurde über einen Zeitraum von 1 ms aufsummiert. Somit erfolgte also eine Mittelung über 13500 Perioden. Die folgenden *Abbildung 4.6* und *Abbildung 4.7* in Kapitel 4.1.3 illustrieren eine zeitliche Fluktuation der Schilddicke und somit der Elektronendichte als auch der Elektronentemperatur. Die errechneten und abgebildeten Werte in *Tabelle 4.1* bzw. *Abbildung 4.5* sollten daher nur als zeitlich unaufgelöste Mittelwerte interpretiert werden.

4.1.3. Zeitaufgelöste 2D-Beobachtung (3D) der vergrößerten Mikroentladung bei Atmosphärendruck in Helium und Argon.

Bei der Beobachtung des Entladungsspalt im zeitlich aufgelösten Modus fällt auf, dass das Intensitätsmaximum der Entladung in Argon jeweils an den Potentialmaxima an einer Elektrode auftritt, im Nulldurchgang nahezu ein Verlöschen der Entladung bis hin zur Dunkelentladung zu beobachten ist und sich nachfolgend das Intensitätsmaximum an der

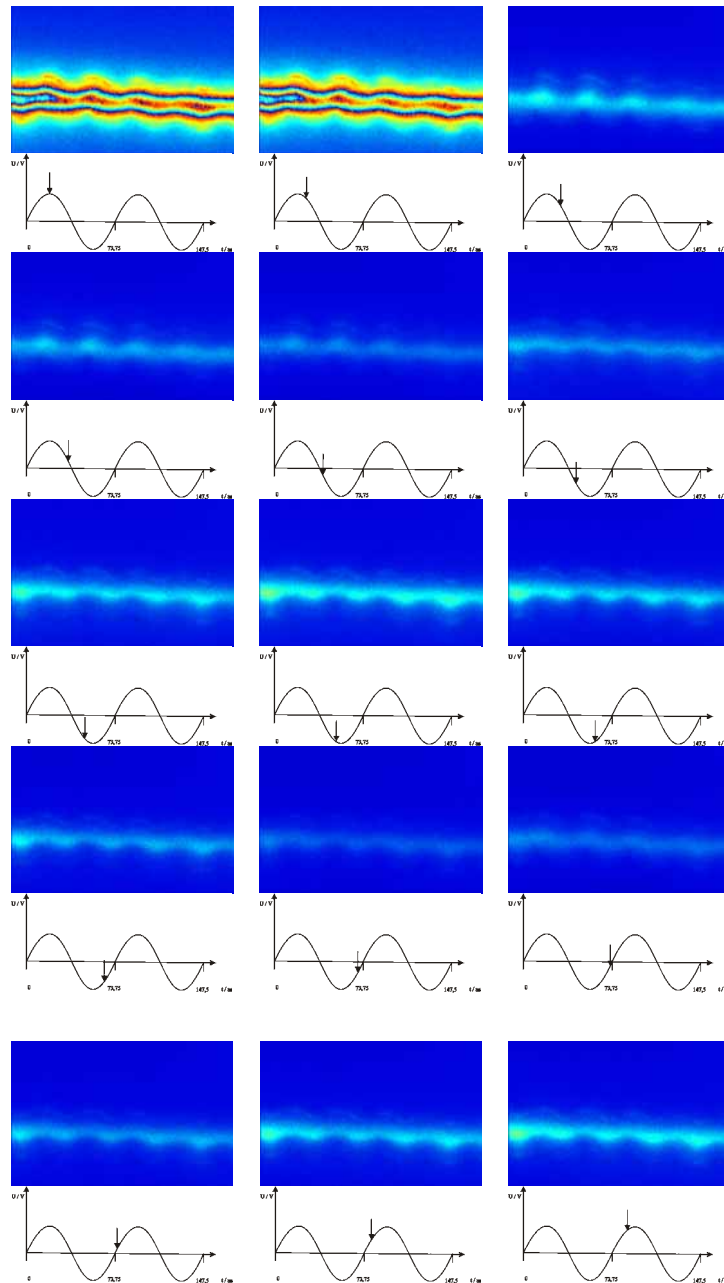


Abbildung 4.6: Zeitaufgelöste 2D-Mikroentladung in Helium bei 1000 mbar. ICCD-Kamera-Aufnahmen des 40-fach vergrößerten Entladungsspalt entlang der Radiofrequenzwelle.

gegenüberliegenden Elektrode ausbildet. Im Gegensatz dazu zeigt die zeitaufgelöste Entladung in Helium ein homogenes Bild der Entladung mit nur leicht schwankender Emissionsintensität. Da mit einer Aufsummierung von 10^6 Ereignissen bei einer Gatebreite von 5 ns gearbeitet werden musste, um verwertbare Signalstärken zu erreichen, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den abgebildeten Aufnahmen um eine periodisch wieder-

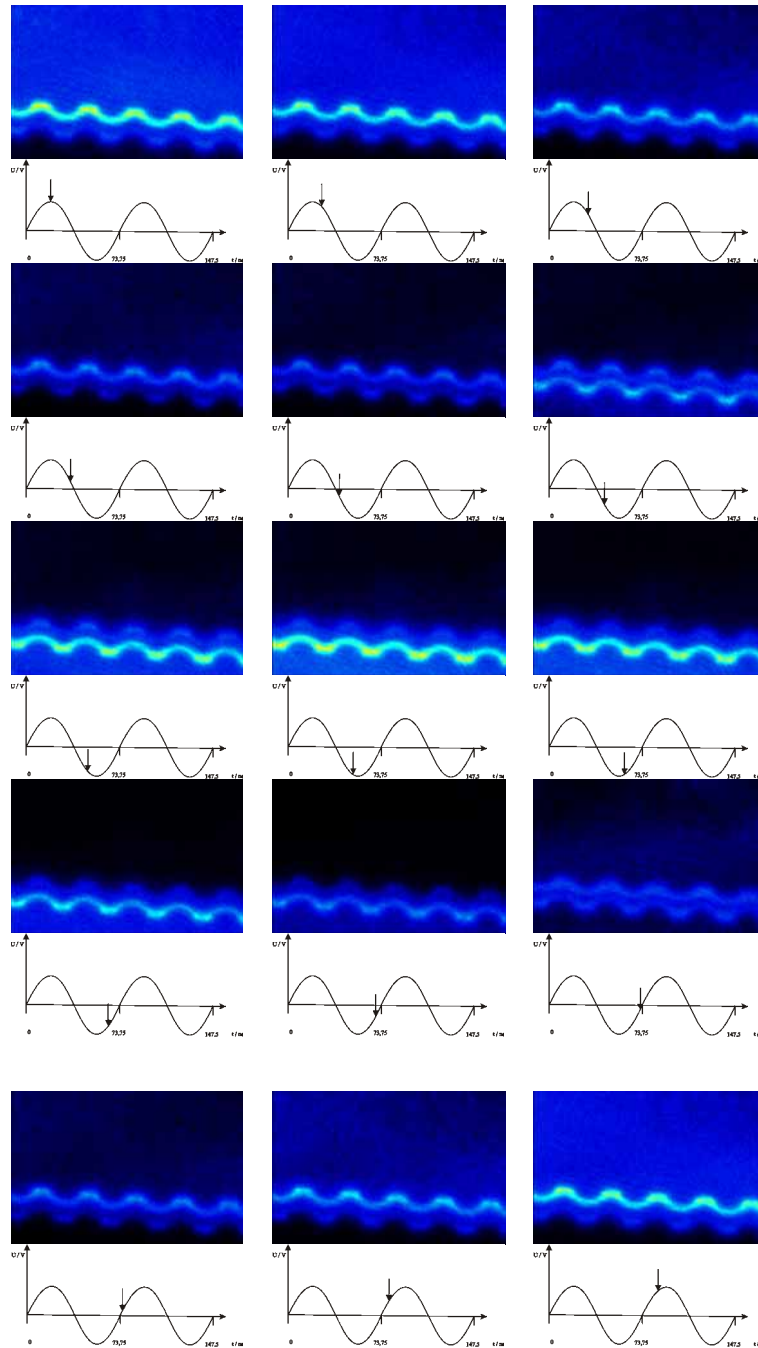


Abbildung 4.7: Zeitaufgelöste 2D-Mikroentladung in Argon bei 1000 mbar. ICCD-Kamera-Aufnahmen des 40-fach vergrößerten Entladungsspalt entlang der Radiofrequenzwelle.

kehrende Erscheinung der Entladung handelt.

Im Fall von Helium handelt es sich um eine reine DC-Entladung während sich die Entladung in Argon am Übergang zu einer Hochfrequenzentladung befindet.⁷³ Die Entladung in Helium ist also noch bedeutend durch den Beitrag von Sekundärelektronen bestimmt, während in Argon dieser Beitrag abnimmt und sich mit einer weiter zunehmenden Anregungsfrequenz eine reine Hochfrequenzentladung ausbilden würde, die ausschließlich durch die Ladungsträgererzeugung im Gasvolumen bestimmt ist.

Dieser Übergang ist anhand von *Abbildung 4.14* und *Abbildung 4.15* sichtbar. Während die Entladung in Helium von der Anregungsfrequenz nahezu unabhängig zwischen den Elektroden örtlich fixiert nur mit unterschiedlicher Emissionsstärke sichtbar ist, zeigt sich die Entladung in Argon sehr viel stärker abhängig von der Anregungsfrequenz und davon örtlich aufgelöst.

Diese Tatsache könnte man so interpretieren, dass der Beitrag der Sekundärelektronen in einer DC-Entladung das zeitlich aufgelöste Phänomen der Elektronenerzeugung im Gasvolumen verwischt, während eine Entladung die durch einen Hochfrequenzcharakter bestimmt ist, die Ladungsträgererzeugung im Gasvolumen zeitlich aufgelöst abbildet.

4.1.4. Leistungsabhängige und zeitaufgelöste optische Emissionsspektroskopie der Edelgase Helium, Neon und Argon am vergrößerten Entladungsspalt bei Atmosphärendruck

Wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, konnte neben der 2D-Beobachtung der Entladung auch ein Spektrum der Emissionslinien von Helium, Neon und Argon über 1 ms aufsummiert (3D) als auch zeitaufgelöst (4D) mit einer Gatebreite von 5 ns über 10^6 Ereignisse aufgenommen werden. Die folgenden Termschemata in *Abbildung 4.8*, *Abbildung 4.10* und *Abbildung 4.12* geben die Übergänge zwischen den elektronisch angeregten Zuständen wieder, die in den

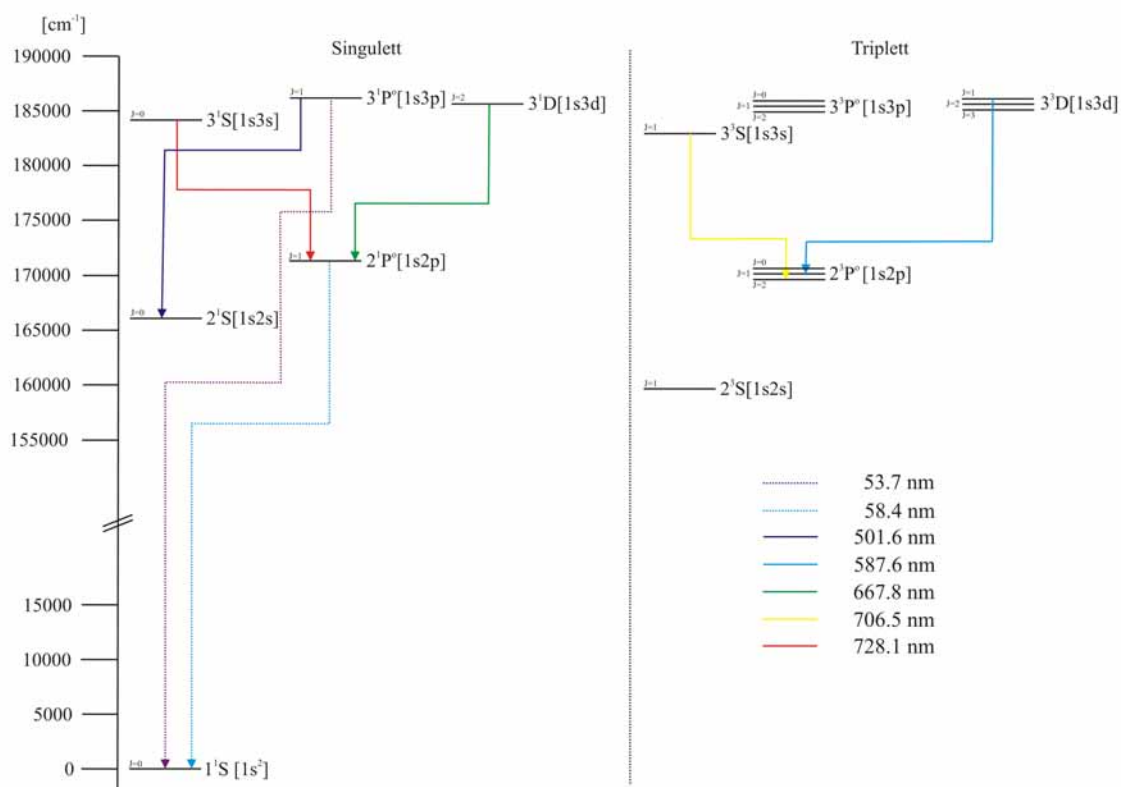


Abbildung 4.8: Termschema von Helium.

Spektren beobachtet wurden. Dabei wurde ebenso auf extrem kurzwellige Übergänge in den Grundzustand hingewiesen, die aber mit den experimentellen Möglichkeiten nicht detektiert werden konnten. Dennoch liefert ein solcher hypothetischer Übergang eine Erklärung neben den Elektronentemperaturen für die in Kapitel 5.1 und Kapitel 5.2 beobachteten Aufbaureaktionen bzw. Sterilisationsergebnisse, die durch Absorption von VUV-Lichtquanten initiiert worden sein können.

Die Spektren in *Abbildung 4.9*, *Abbildung 4.11* und *Abbildung 4.13* zeigen die Leistungsabhängigkeit der Übergänge. Mit zunehmender Leistung wird das relative Verhältnis der Übergänge zwar zueinander nicht beeinflusst, doch nimmt die Intensität der Übergänge mit Ausnahme von Argon kontinuierlich zu, was anhand der Zunahme des Normierpeaks illustriert ist. Damit kann auf eine Zunahme der Spezies geschlossen werden, die diese Übergänge

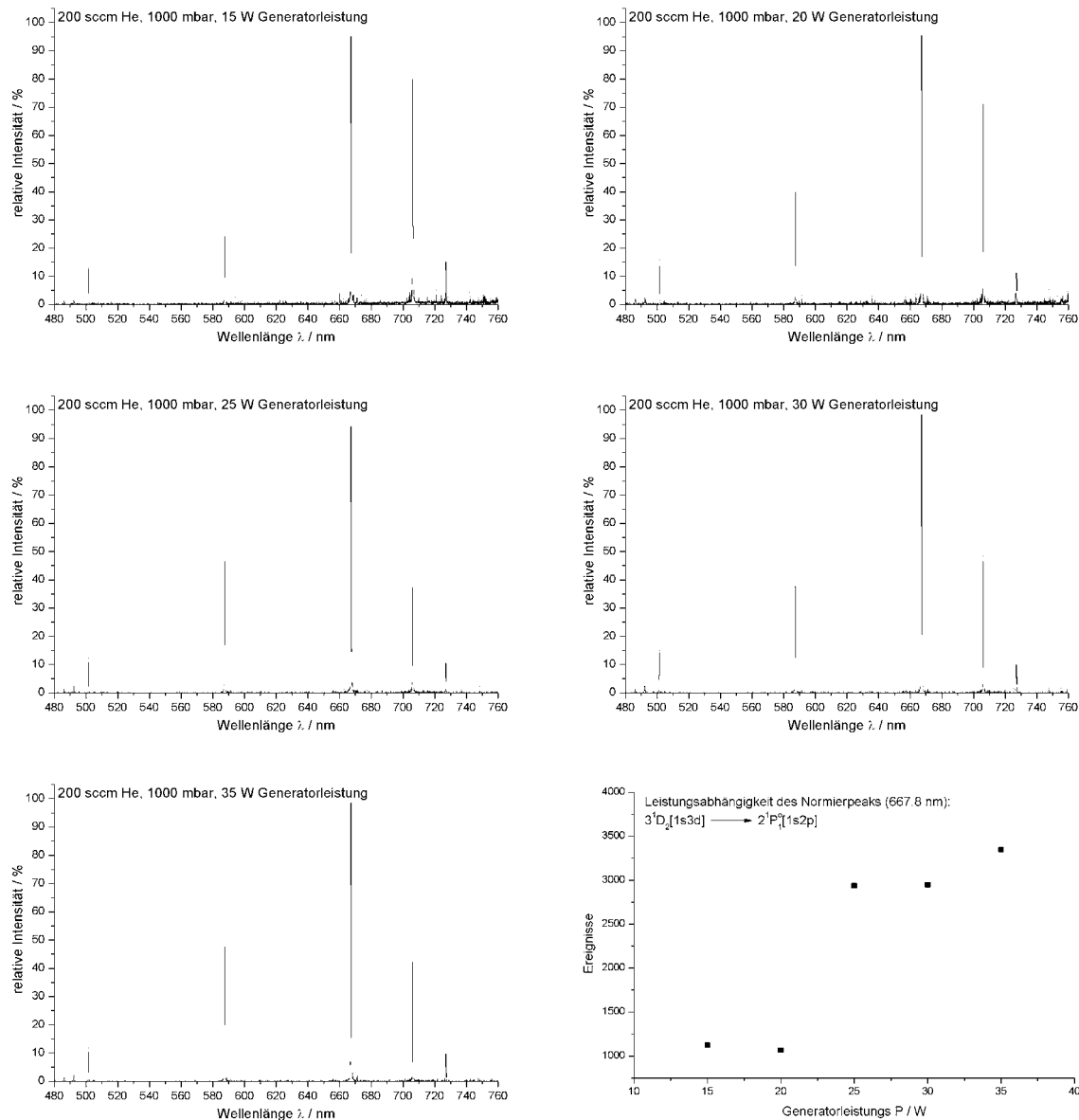


Abbildung 4.9: Leistungsabhängige Spektren der Mikroentladung in Helium bei 1000 mbar.

populiert und damit die Emission des Plasmas verstärkt. Dies geschieht vornehmlich dadurch, dass mit zunehmender Leistung Dunkelzonen zwischen den Elektroden mit dem Plasma

ausgefüllt werden, wie es bereits in der Definition der Glimmentladung in Kapitel 2.2.2 und in der Interpretation der U-I Charakteristik in Kapitel 4.1.1 erwähnt wurde.

Zur Nomenklatur der Termschemata sind noch zusätzliche Angaben gegenüber der bisher beschriebenen Nomenklatur der Termsymbolik aus Kapitel 2.5 zu machen. Die Nomenklatur der Edelgase Neon und Argon bilden eine spezielle Klasse von Spektren. In diesen neutralen Atomen wird das letzte Elektron hinzugefügt, um die verschiedenen Schalen zu schließen. Die Termsymbole sind nicht eindeutig erkennbar infolge der fehlenden LS-Kopplung. Die J-Werte müssen daher angegeben werden. Die Schreibweise der JL-Kopplung in der allgemeinen Form wurde von Racah^{66,67} vorgeschlagen und übernommen. Am Beispiel von Argon hat man den

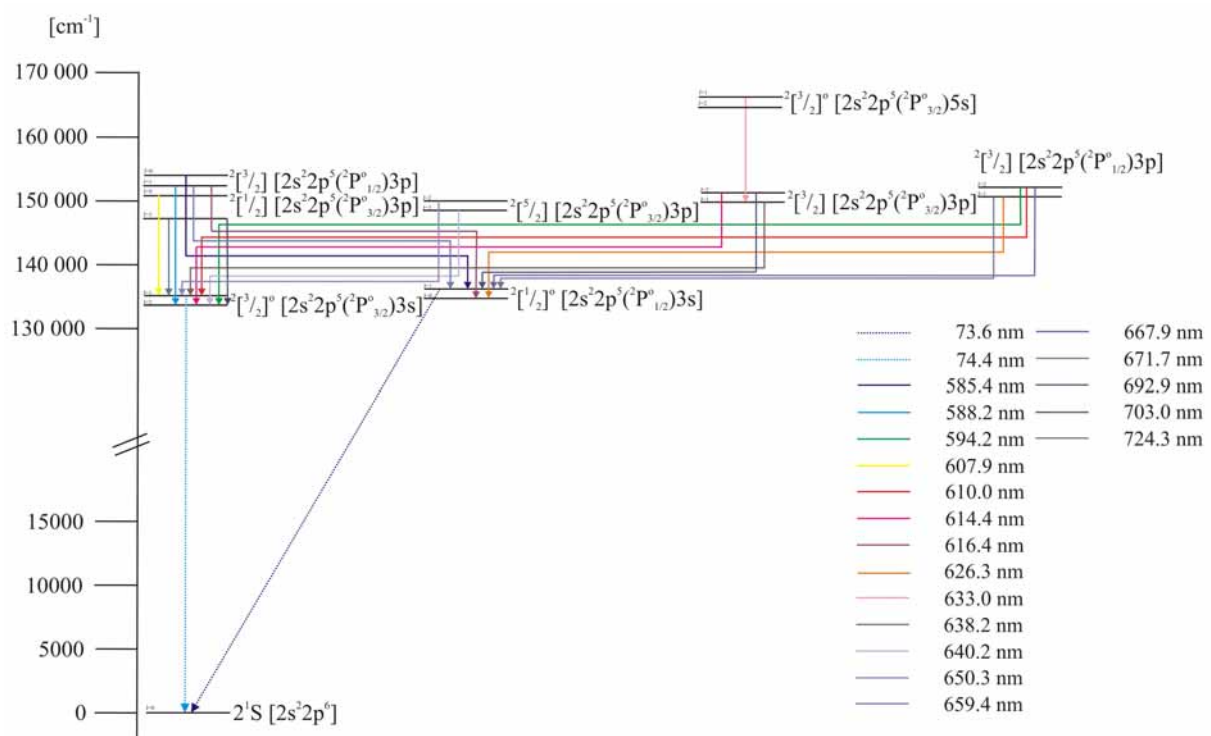


Abbildung 4.10: Termschema von Neon.

Ar⁺-Kern, einen $^2P_{3/2}$ -Term, mit einem Gesamtdrehimpuls von $j^+ = 3/2$. Dazu wird dann ein 3d- Elektron ($l = 2, s = 1/2$) hinzugefügt.

$$\begin{aligned}
 3s^23p^5(^2P_{3/2}^o)3d \quad ^2[1/2]^o \quad J=0,1 \\
 3s^23p^5(^2P_{3/2}^o)3d \quad ^2[3/2]^o \quad J=1,2 \\
 3s^23p^5(^2P_{3/2}^o)3d \quad ^2[7/2]^o \quad J=3,4 \\
 3s^23p^5(^2P_{3/2}^o)3d \quad ^2[5/2]^o \quad J=2,3
 \end{aligned}$$

Ohne Berücksichtigung des Spins koppelt nun j^+ mit 1. Man erhält nun die Termsymbole, die sich zwischen $|j^+ - 1|$ und $j^+ + 1$ ergeben, nämlich $1/2$, $3/2$, $5/2$ und $7/2$ (siehe oben). Fügt man nun den Elektronenspin hinzu, erhält man den Gesamt-Js wie angegeben. Das hochgestellte o am Termsymbol gibt an, ob die Anzahl der p-Elektronen gerade oder ungerade („odd“) ist. In diesem Fall liegen 5 p-Elektronen vor, also o oder ungerade.

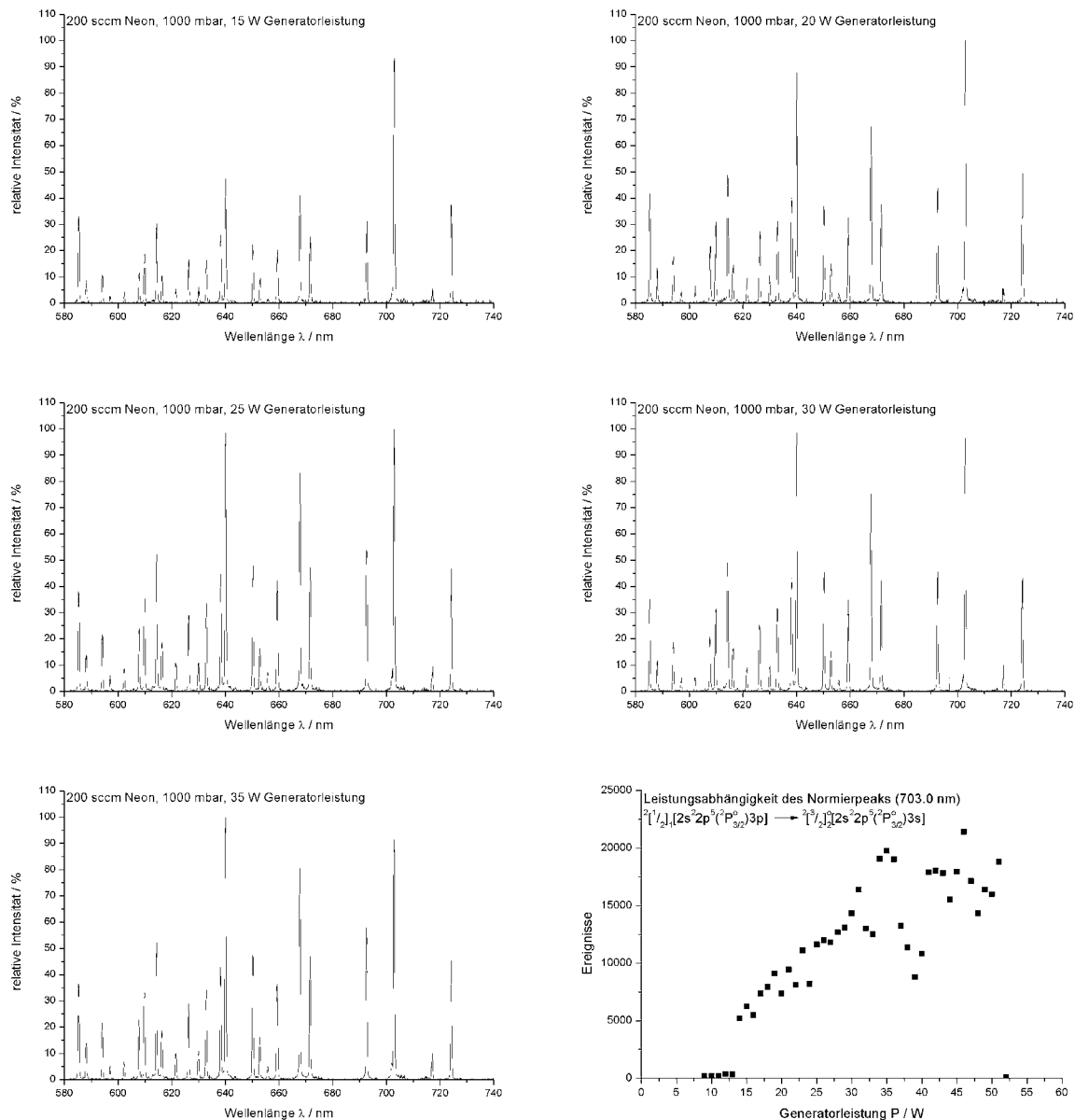


Abbildung 4.11: Leistungsabhängige Spektren der Mikroentladung in Neon bei 1000 mbar.

Die Ausnahme von Argon mit zunehmender Leistung an Emissionsintensität zu verlieren, ist dadurch zu erklären, dass die Entladung bei der angegebenen Generatorleistung schon im

Bereich des *abnormal glow* (siehe *Abbildung 2.4*) vorgedrungen ist, und ein Übergang zum thermischen Plasma bei noch höheren Generatorleistungen zu erwarten wäre. Somit kann interpretiert werden, dass in den Helium- und Neon Entladungen noch genügend Leistung eingespeist werden kann, ohne dass ein Übergang zum thermischen Plasma erfolgen würde, wohingegen die Entladung in Argon schon an ihrem Leistungsmaximum innerhalb des Glimmentladungsbereiches bei einer Generatorleistung von 55 W angekommen ist.

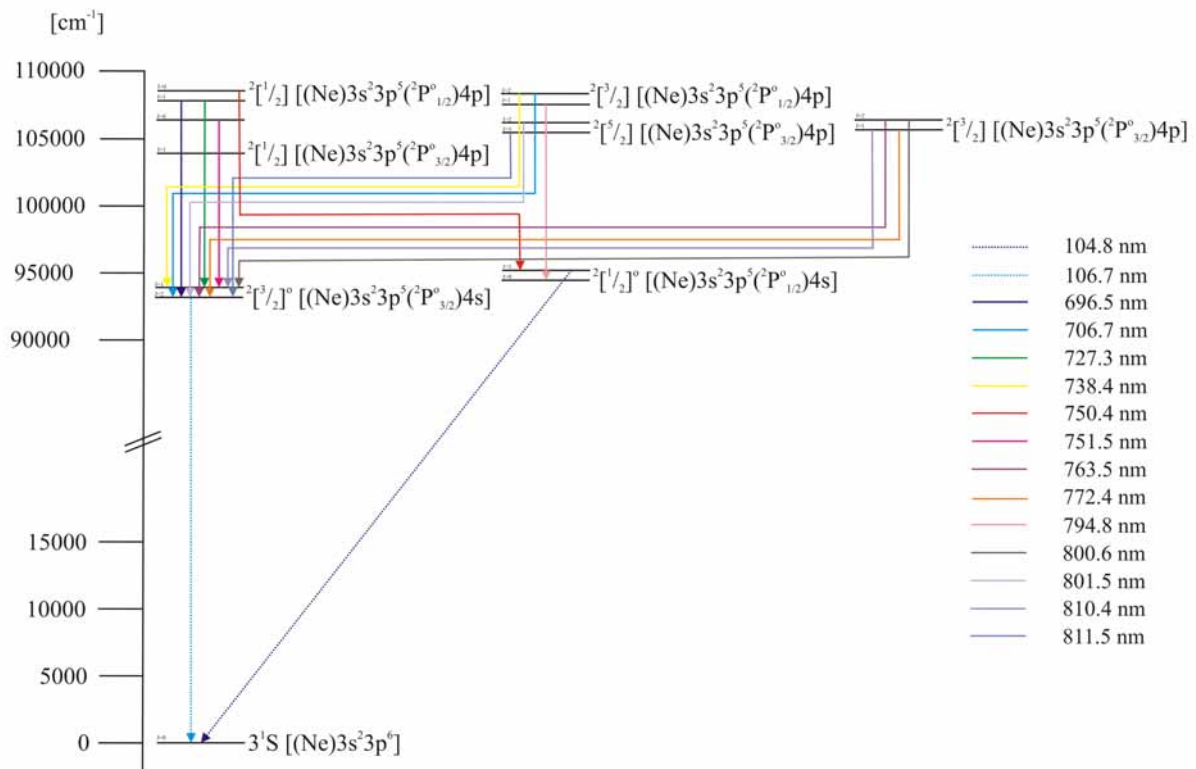


Abbildung 4.12: Termschema von Argon.

Die *Abbildung 4.14* und *Abbildung 4.15* zeigen wiederum die zeitaufgelösten Spektren der Entladungen in Helium und Argon bei einer konstanten eingespeisten Generatorleistung von 25 W. Ebenso wie in der *Abbildung 4.6* und *Abbildung 4.7* fluktuieren die Emissionscharakteristika mit der Radiofrequenz und geben damit Hinweis auf eine DC-Charakteristik der Entladung. Dabei fällt des Weiteren auf, dass in Helium über den gesamten Verlauf der Entladung der $3^1D_2[1s3d] \rightarrow 2^1P_1^o[1s2p]$ -Übergang kaum an Intensität verliert. Somit liegt also entweder ein angeregtes Niveau mit einer längeren Lebensdauer als der beobachteten Zeitskala vor, oder es entspricht einem Energieniveau, das beim Nulldurchgang, durch das anliegende elektrische Feld verursachten Beschleunigung, dem Geschwindigkeitsmaximum der Elektronen entspricht. Schaut man sich die Energie des $3^1D_2[1s3d]$ -Zustandes an, kann man somit auf eine

maximale Energie der Elektronen von $186104.9646 \text{ cm}^{-1}$ bzw. nach Division durch 8065.5 (zur Umrechnung in Elektronenvolt) auf 23 eV schließen.

Die zeitaufgelösten Emissionsspektren der Entladung in Argon (siehe *Abbildung 4.15*) geben einen Hinweis auf den $^2[3/2]_2 \rightarrow ^2[3/2]_2^0$ -Übergang beim Nulldurchgang. Damit entspricht also analog zur oben vorgestellten Interpretation in Helium der $^2[3/2]_2[3s^23p^5(^2P^o_{3/2})4p]$ -Übergang der maximalen Energie der Elektronen von $106237.5518 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 13.2 eV. Außerdem lässt sich sowohl in *Abbildung 4.14* als auch in *Abbildung 4.15* die Periodizität der maximalen

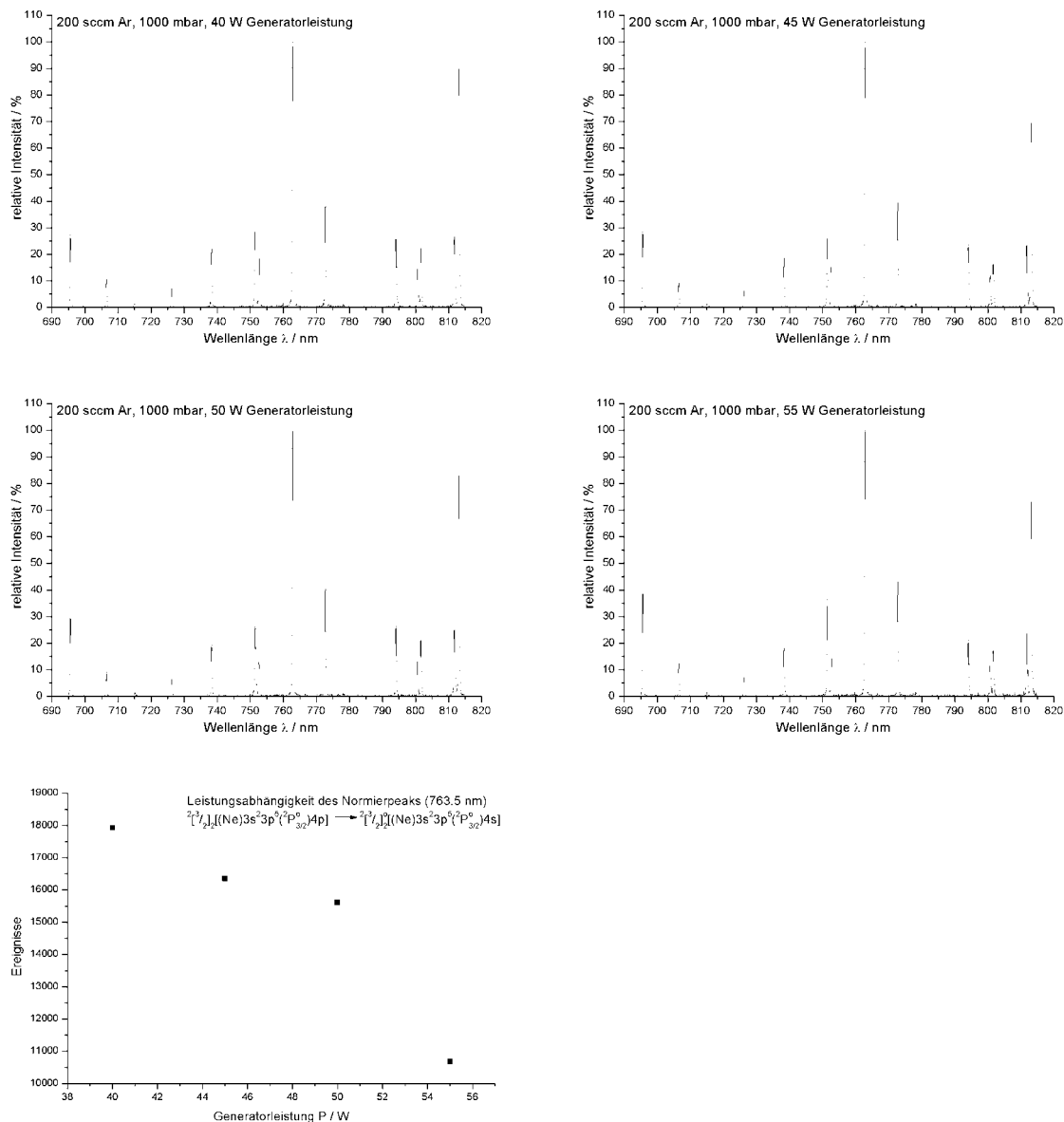


Abbildung 4.13: Leistungsabhängige Spektren der Mikroentladung in Argon bei 1000 mbar.

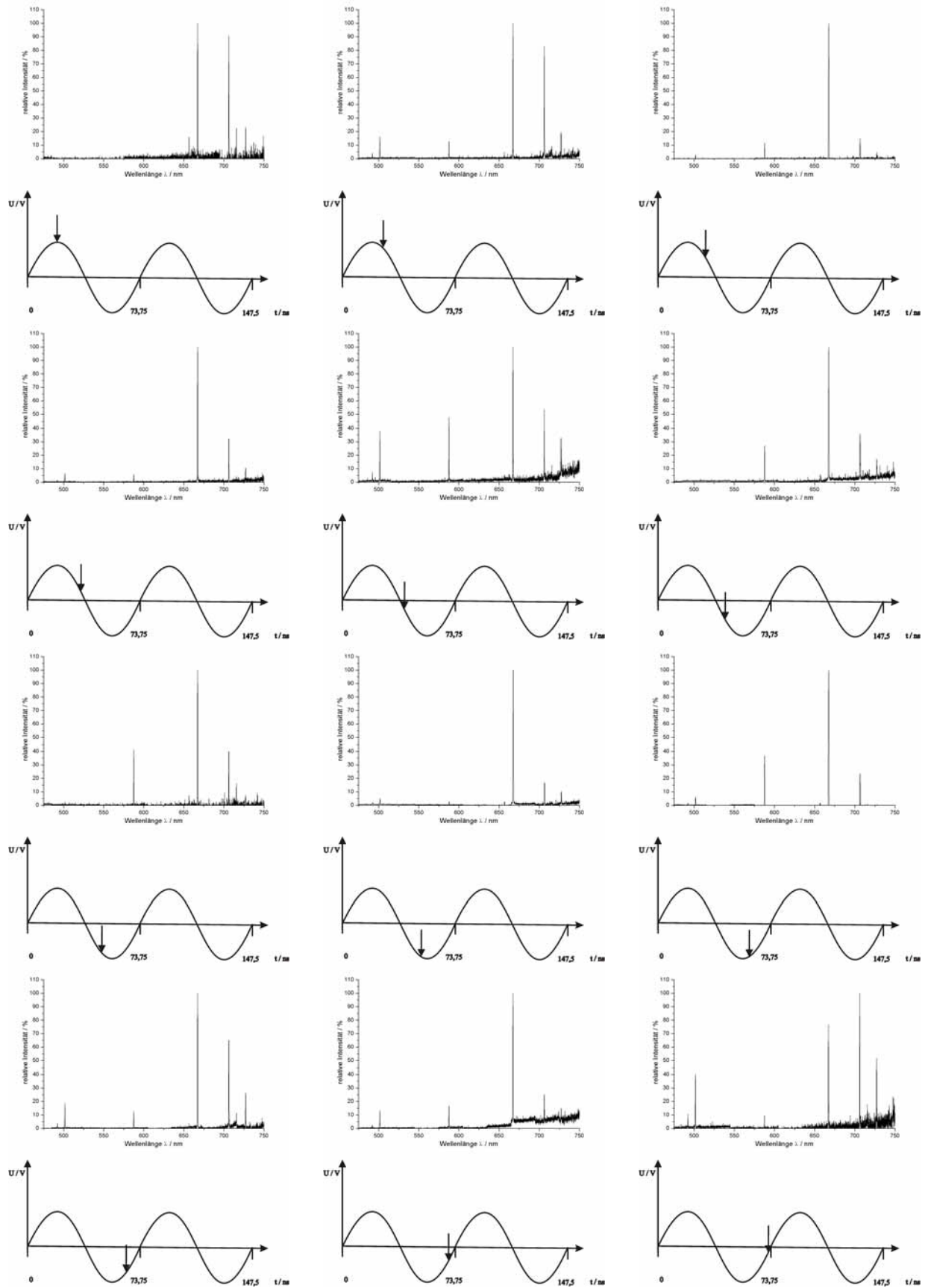
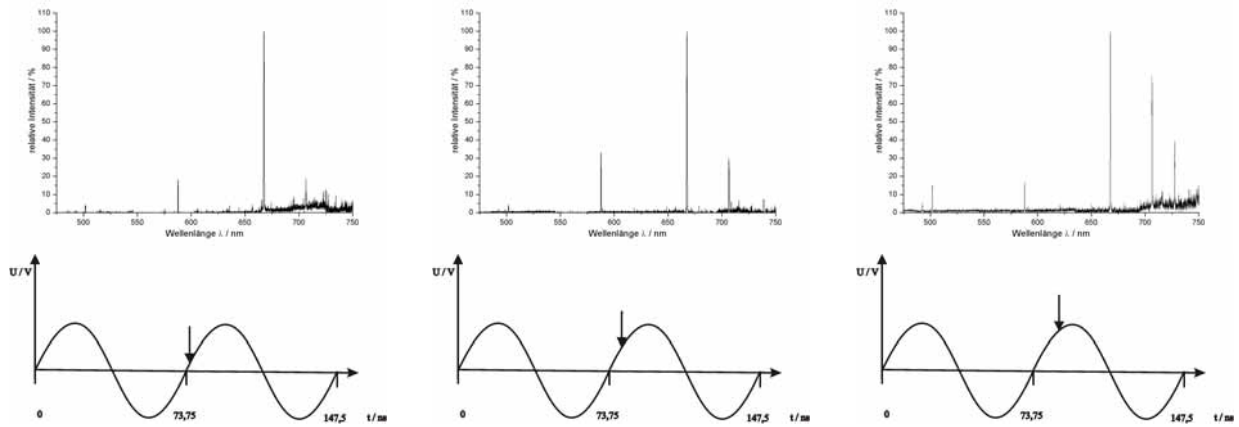


Abbildung 4.14: Zeitaufgelöste Mikroentladung in Helium bei 1000 mbar.



Fortsetzung von Abbildung 4.14.

Elektronenenergie mit der Population der Übergänge korrelieren. Beim Nulldurchgang ist die Energie der Elektronen am höchsten, während sie danach rapide durch die Umkehr der Beschleunigungsrichtung abnimmt, um daraufhin erneut anzusteigen. In den Spektren

Tabelle 4.2: Zusammenfassung wichtiger Plasmaparameter.

Parameter	Werte	Formel
Elektronendichte / n_e	(He) $1.7 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ (Ar) $5.7 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$	
Elektronenfrequenz / ω_{pe}	(He) 74 GHz (Ar) 135 GHz	$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_e \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m_e}}$
Ionenfrequenz / ω_{pi}	(He) 866 MHz (Ar) 499 MHz	$\omega_{pi} = \sqrt{\frac{n_i \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m_i}}$
mittlerer Elektronenabstand / λ_{de}	(He) $0.8 \text{ } \mu\text{m}$ (Ar) $0.6 \text{ } \mu\text{m}$	$\lambda_e = n_e^{-\frac{1}{3}} \leq \lambda_D$
Debyelänge / λ_D	(He) $6.7 \text{ } \mu\text{m}$ (Ar) $5.5 \text{ } \mu\text{m}$	$\lambda_D = \sqrt{\frac{T_e / K}{n_e / \text{m}^{-3}}} \cdot 69$
Plasmaparameter / g	(He) $1.9 \cdot 10^{-3}$ (Ar) $1.0 \cdot 10^{-3}$	$g = \frac{1}{n_e \cdot \lambda_D^3}$
Plasmaparameter / N	(He) $2.2 \cdot 10^3$ (Ar) $4.0 \cdot 10^3$	$N = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot n_e \cdot \lambda_D^3$
mittlere Geschwindigkeit der Elektronen / v_m	(He) $7.0 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (Ar) $1.0 \cdot 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	$v_m = \omega_{pe} \cdot \lambda_D \cdot \sqrt{2}$
mittlere freie Weglänge der Elektronen / λ_e	(He) $7 \text{ } \mu\text{m}$ (Ar) $10 \text{ } \mu\text{m}$	$\lambda_e = \frac{k \cdot T_e}{\sqrt{2} \cdot \sigma_n \cdot p} \approx d$

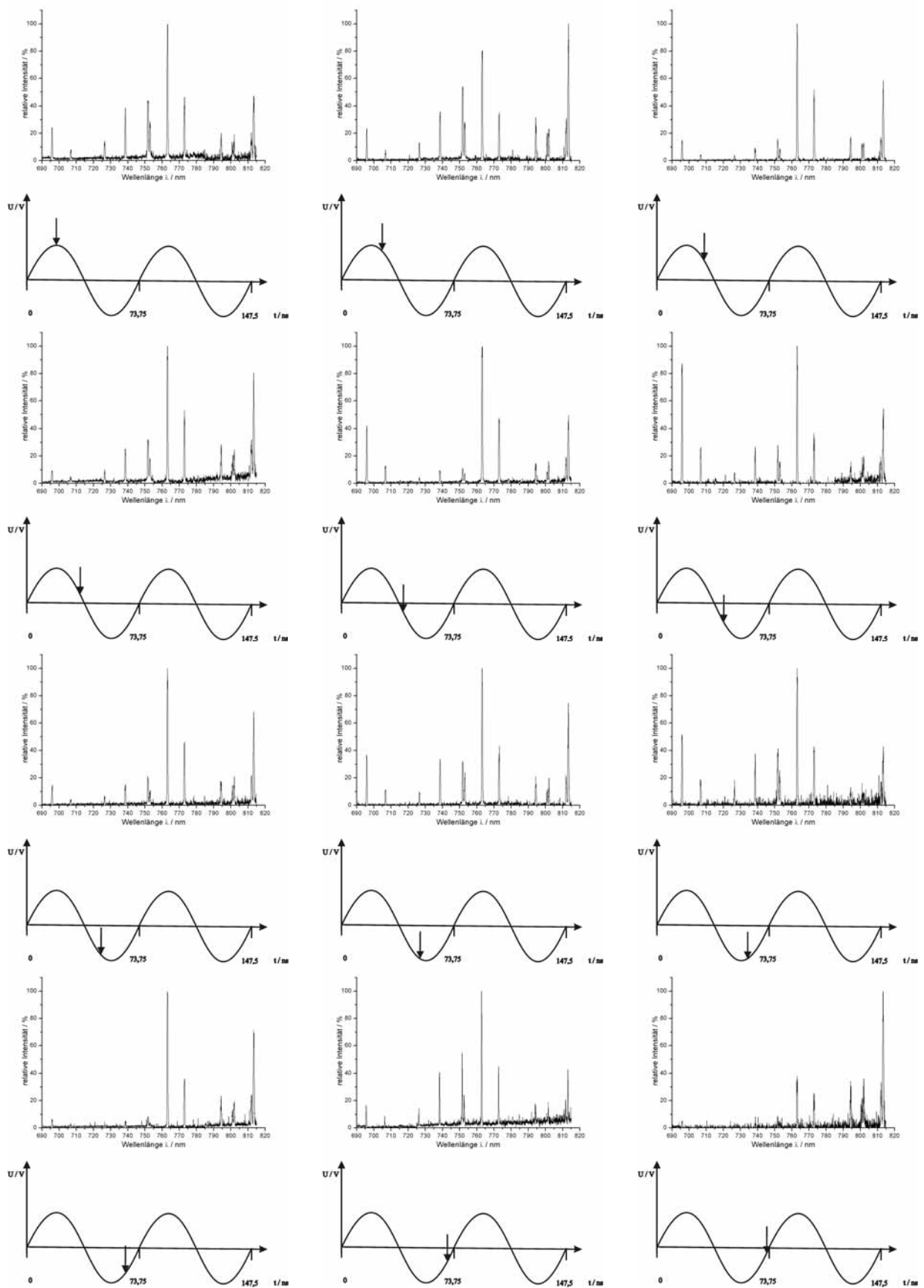
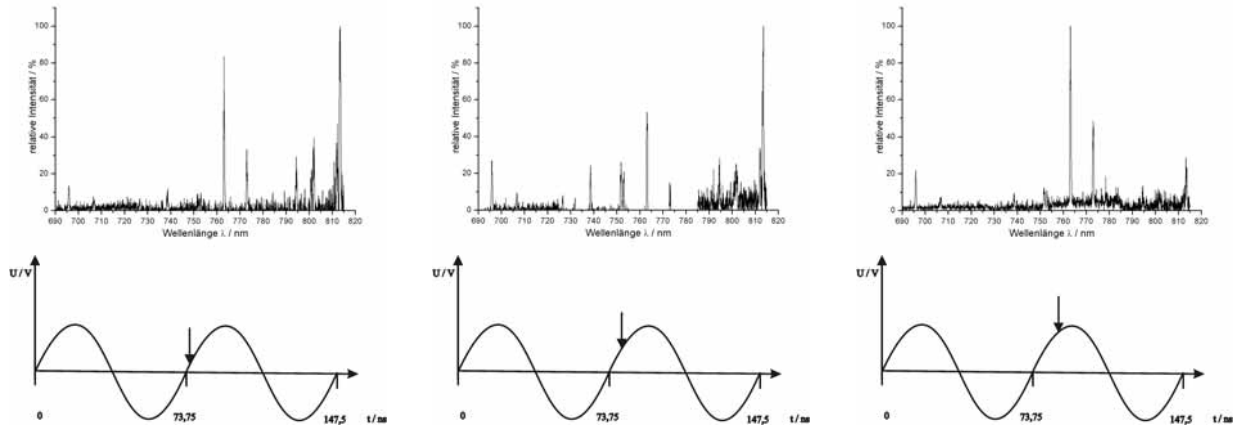


Abbildung 4.15: Zeitaufgelöste Mikroentladung in Argon bei 1000 mbar.



Fortsetzung von Abbildung 4.15.

beobachtet man bei abnehmender Elektronenenergie eine Verteilung der Energie auf mehrere Übergänge, wohingegen bei maximaler Elektronenenergie der Normierpeak nahezu als einziger Übergang auftritt.

Als Fazit aus den Ergebnissen in Kapitel 4.1 wurde die MSE als Plasmaquelle charakterisiert, die selbst bei Atmosphärendruck im Glimmentladungsbereich arbeitet. Des Weiteren wurde trotz der Verwendung von Radiofrequenz (13.56 MHz) zur Leistungseinkopplung wegen der mikrostrukturierten Geometrie der Plasmaquelle ein DC-Zündmechanismus neben der elektrischen Charakterisierung^{73,74} durch die optische Charakterisierung bestätigt. Abschließend konnte mit der optischen und elektrischen Charakterisierung die Elektronendichte n_e , die Elektronen- oder Plasmafrequenz ω_{pe} , die Ionenfrequenz ω_{pi} , der mittlere Elektronenabstand λ_{de} , die Debyelänge λ_D , die Plasmaparamter g und N , die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen v_m sowie die mittlere freie Weglänge der Elektronen λ_e zwischen zwei Stößen (siehe *Tabelle 4.2*) abgeschätzt werden.

Die gemittelte Elektronentemperaturen T_e konnten in den Atmosphärendruckentladungen für Helium und Argon abgeschätzt werden und mit der maximalen Elektronentemperatur, die durch die Anwesenheit der elektronisch angeregten Zustände $3^1D_2[1s3d]$ und $2^3[3/2]_2[3s^23p^5(^2P^o_{3/2})4p]$ in den zeitlich aufgelösten Spektren der Mikroentladung abgebildet ist, Auskunft über die Verteilung der Elektronentemperaturen liefern.

So handelt es sich im Fall von Helium zwischen einer gemittelten Elektronentemperatur von 16000 K (1.4 eV) bis zur maximalen Elektronentemperatur von 267000 K (23 eV) über eine sehr breite Temperaturverteilung, während sich in Argon eine gegenüber der Entladung in

Helium eingeschränkte Temperaturverteilung zwischen 36000 K (3.1 eV) und 153000 K (13.2 eV) zeigt.

Als abschließender Überblick des Arbeitsbereiches von Plasmen, die mit mikrostrukturierten Elektroden systemen (MSE) bei Atmosphärendruck in Helium und in Argon bei einer Radiofrequenz von 13.56 MHz betrieben werden können, dient *Abbildung 4.16* und gibt anhand der gewonnenen Erkenntnisse eine Einteilung in die bereits aus *Abbildung 2.5* in Kapitel 2.2.4 bekannte Übersicht.

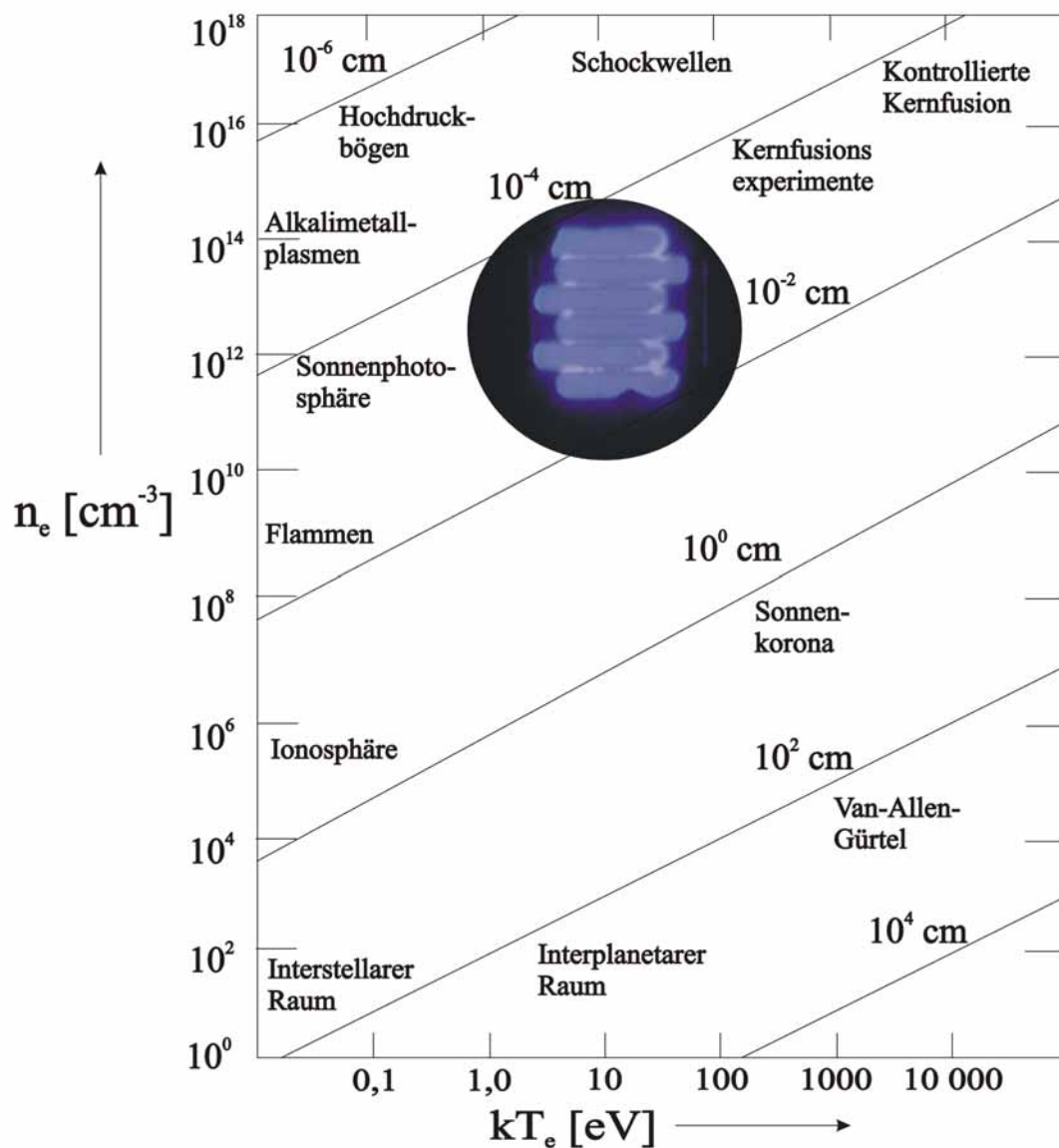


Abbildung 4.16: Einteilung der MSE-Plasmen in den Glimmentladungsbereich mit charakteristischer Elektronendichte und Elektronentemperatur.

4.1.5. Realisation der Experimente zur zeitlich hochauflösenden laserinduzierten Emissionsspektroskopie schichtbildender bzw. keimtötender Spezies

Da mit dem Laser eine sehr schmalbandige Lichtquelle zur Verfügung steht, können Übergänge aus definierten Rotationsniveaus gezielt angeregt werden. Diese angeregten Moleküle fluoreszieren und die emittierte Strahlung wird detektiert. Die Fluoreszenzintensität I_f ist dabei direkt proportional zur Zahl der angeregten Moleküle n_{an} . Diese wiederum ist eine Funktion der eingestrahlten Intensität I_0 , der Übergangswahrscheinlichkeit σ sowie der Zahl der Teilchen im Rotationsniveau des elektronischen Grundzustandes n_0 :

$$n_{an} \sim n_0 \cdot \sigma \cdot I_0 \quad (4.6)$$

Der erste Schritt auf dem Weg zur spektroskopischen Untersuchung des Entladungsvolumens war die Kalibrierung der Wellenlängenanzeige des Lasers. Aus Arbeiten,^{59,68} die im Arbeitskreis bereits durchgeführt worden waren, war bekannt, dass die Abweichung zwischen der angezeigten- und tatsächlich emittierten Wellenlänge beim verwendeten Farbstofflaser bei ca. 0.2 nm liegt. Zur Bestimmung wurde ein manueller Scan durchgeführt und für sechs aufeinander folgende Peaks Intensität und Wellenlänge notiert. Dabei wurde das Maximum der räumlichen Intensitätsverteilung erfasst. Dann wurde versucht diese Peakfolge im simulierten Spektrum zu finden (Abgleich nach λ und Intensität). Die Abweichung lag mit 0.214 nm in der bekannten Größenordnung und Normierung auf den jeweils höchsten Peak der Gruppe ergab das in *Abbildung 4.17* gezeigte Kalibrierspektrum. Mit Ausnahme des linken Peaks ist der Shift von 0.214 nm exakt für alle beobachteten Peaks. Es fällt allerdings auf, dass die Intensitäten nicht korrekt reproduziert wurden. Diese Beobachtung wurde auf das ungenaue Bestimmen der Peakintensität zurückgeführt. Das Maximum der Intensitätsverteilung ist nicht notwendigerweise mit der Gesamtintensität (also dem Integral über die volle Breite) gleichzusetzen, zudem war die Ablesung des Wertes nur sehr ungenau möglich. Als nächstes wurde versucht ein vollständiges Spektrum der $^2\Pi_{1/2}$ -Subbande aufzunehmen. Um die Zahl möglicher Fehlerquellen gering zu halten, wurde dieses Spektrum (siehe *Abbildung 4.18*) ohne Plasma aufgenommen. Beginnend bei 224.85 nm wurden insgesamt 600 Datenpunkte mit einem Inkrement von 0.002 nm aufgenommen. Es ist offensichtlich, dass dieses Messergebnis nicht als zufrieden stellend gelten kann. Zwar stimmen die Positionen der Peaks durchaus mit der Simulation überein (siehe dazu *Abbildung 4.19*), jedoch wurden die Höhen der Peaks nicht korrekt reproduziert. Sowohl die Intensitätsverhältnisse zweier benachbarter Peaks, als auch der Vergleich von Peaks am linken und rechten Ende des Spektrums zeigen extreme

Abweichungen zur Simulation. Dieses Phänomen lässt sich mit zwei Effekten erklären, die sich hier überlagern und verstärken. Ein Problem ist die Wahl einer zu großen Schrittweite. Diese führt dazu, dass einige Peaks weniger gut „getroffen“ werden als andere, wodurch die Abweichungen bei nahe benachbarten Peaks zu erklären sind. Ein weiteres Problem liegt in der Funktionsweise der Frequenzverdopplungseinheit. Dieses Spektrum wurde mit der Verdopplereinheit (SHG) des Farbstofflasers aufgenommen. Im Laufe des Versuchstages kam es durch

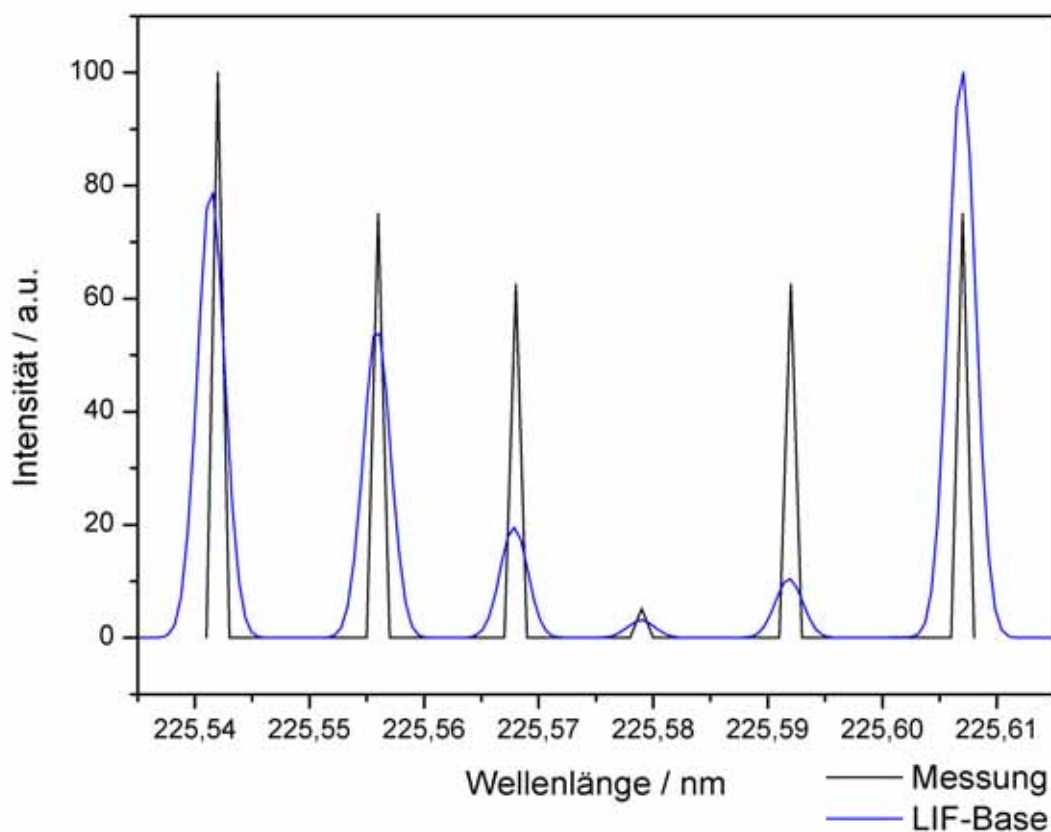


Abbildung 4.17: Aufnahme eines kleinen Ausschnittes zur Bestimmung des Lasershifts. Das gemessene Spektrum wurde um +0.214 nm korrigiert.

Änderung der Raumtemperatur zu einer Abweichung von den Bedingungen unter denen die SHG-Einheit kalibriert worden war. Mit fortschreitender Messzeit wurde die Abweichung immer größer und damit die Laserleistung geringer. Um den Einfluss dieses Effektes einzuschätzen wurde nach Abschluss der Messung einer der letzten Peaks manuell angefahren und die SHG-Einheit von Hand nachjustiert. Dieses führte zu einer Intensitätserhöhung um mehr als den Faktor Fünf. Diese Abweichung liegt in der Größenordnung der Abweichung der gemessenen Peakhöhen am rechten Ende des Spektrums im Vergleich zur Simulation. Aus

diesem Grund wurde nach dieser Messung das System umgebaut und eine externe SHG-Einheit mit einem sogenannten „Autotracker“ installiert der eine automatische Justierung des SHG-Kristalls auf optimale Frequenzverdopplung gewährleistet. Mit dem neuen Setup wurde das obige Experiment wiederholt, allerdings wurde das Spektrum dieses Mal bei gezündetem Plasma aufgenommen. Das Plasma brennt nur unmittelbar über der MSE, diese Fläche wird mittig auf dem CCD-Sensor abgebildet und belegt bei der verwendeten Optik etwa 1/3 der Sensorfläche (siehe *Abbildung 3.18*). Dadurch ist es möglich mit einer einzigen Aufnahme

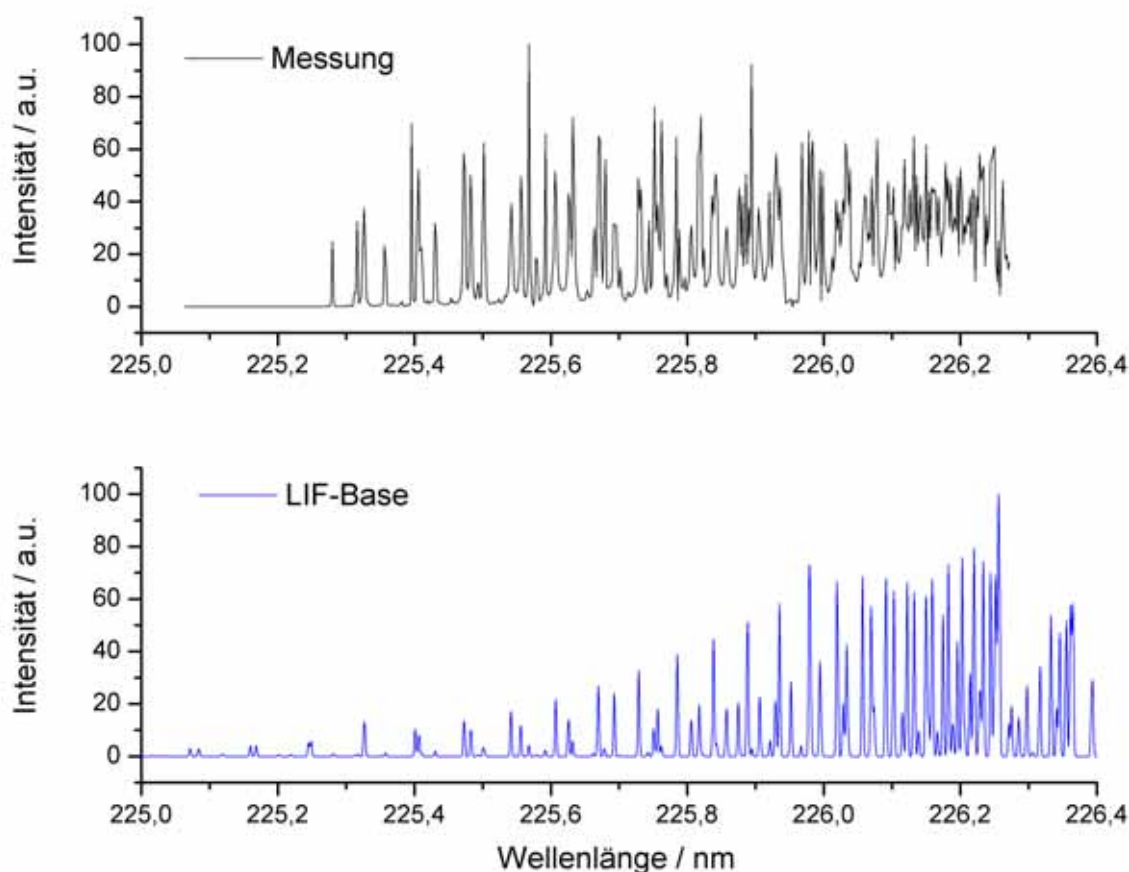


Abbildung 4.18: Erste Aufnahme der $^2\Pi_{1/2}$ Subbande (100 mbar, 3 % NO in He). Die sehr schlechte Übereinstimmung mit der Simulation ist vermutlich auf eine zu große Schrittweite und Fehler im SHG zurückzuführen.

ein Spektrum mit und ohne Plasma aufzunehmen. Die unterschiedlichen Bereiche wurden separat ausgewertet und zwei Spektren erstellt. Diese Spektren stellen zwar einen Fortschritt gegenüber dem ersten Versuch dar – immerhin sind die Bandenköpfe bei 226.25 nm und 226.36 nm erkennbar. Die Reproduktion des simulierten Spektrums muss dennoch als schlecht bezeichnet werden. Vergleicht man das reine Fluoreszenzspektrum mit dem Spektrum der Plasmazone, so fallen zwei Dinge auf. Zum einen fällt der deutlich unruhigere Untergrund des

letzteren Spektrums auf – dieses ist natürlich leicht zu erklären, da das Plasma ja eine weitere Lichtquelle darstellt, deren Intensität im Laufe der Messung schwanken kann. Allerdings ist dies auch ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Unterdrückung der Plasmaemission durch ein kurzes Gate nicht so wirkungsvoll funktioniert hat wie erhofft.

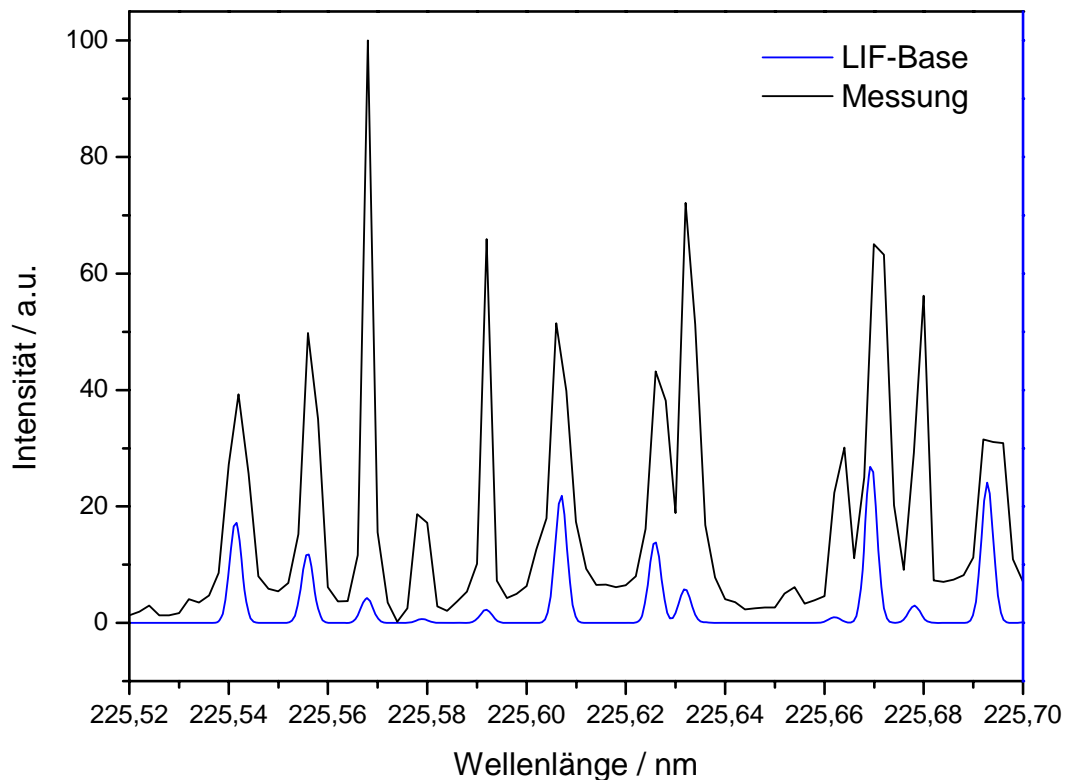


Abbildung 4.19: Teilausschnitt des in Abbildung 4.18 dargestellten Spektrums. Deutlich erkennbar die sehr schlechte Reproduktion der Peakhöhen.

Diese Beobachtung kann durch viele Faktoren erklärt werden. Ein möglicher Faktor wäre dabei ein ungeschicktes Timing. Wird die Kamera zu spät nach dem Laserschuss geöffnet ist die Fluoreszenzintensität schon zu stark abgeklungen und das Intensitätsverhältnis Plasma / Fluoreszenz sehr ungünstig. Diese Fehlerquelle kann jedoch leicht ausgeschlossen werden, indem der Laser auf einen Peak gefahren und dann die Intensitätsänderung bei Variation des Timings beobachtet wird. Eine weitere Fehlerquelle liegt in der Gasmischung. Sind Verunreinigungen durch Quenchgase (z.B. Wasser) im Gasgemisch enthalten, sinkt die Lebensdauer der Fluoreszenz stark ab. Da die Kamera aber, bedingt durch den Jitter des Lasers, nicht beliebig kurz nach dem Laserschuss geöffnet werden darf, führt dieses zu einer deutlichen Verringerung der detektierbaren Intensität. Auch diese Fehlerquelle kann durch

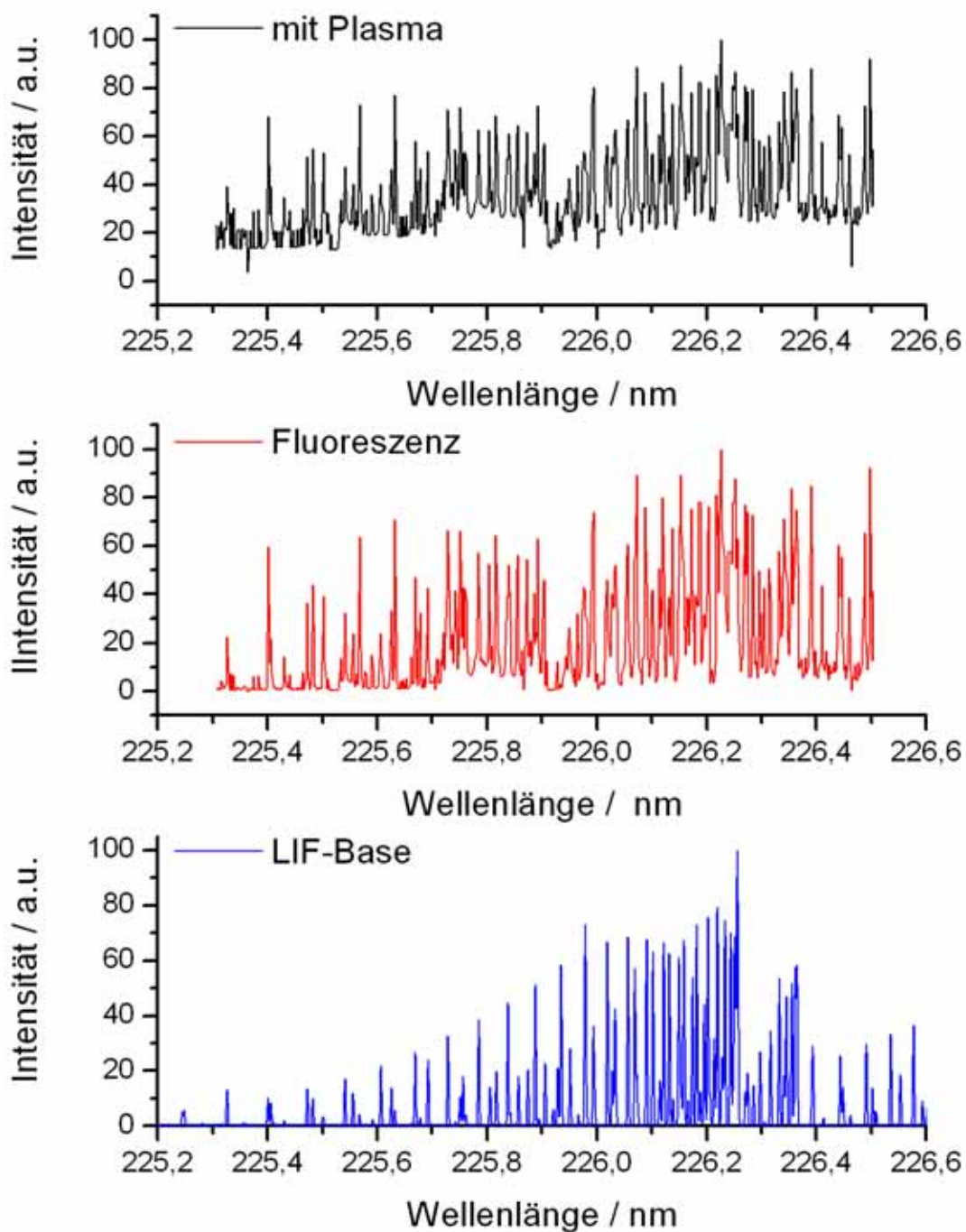


Abbildung 4.20: Aufnahme eines Spektrums bei gezündetem Plasma.

sorgfältige Evakuierung der Testkammer ausgeschlossen werden. Zum anderen fällt beim Vergleich beider Spektren jedoch noch etwas auf. Das Spektrum aus der Plasmazone zeigt eine

erhöhte Intensität von Linien mit hohem J (siehe *Abbildung 4.20*). Diese Beobachtung deckt sich mit den Erwartungen. Im Plasma sind schnelle Elektronen vorhanden. Durch Stöße mit diesen Elektronen können NO Moleküle in höhere Zustände angeregt werden. Weiterhin ist die Temperatur in der Plasmazone gegenüber dem Umfeld leicht erhöht. Über die exakte räumliche Temperaturverteilung liegen aber keine Erkenntnisse vor. Eine quantitative Auswertung ist aber aufgrund der immer noch sehr schlechten Reproduktion des vorhergesagten Spektrums nicht sinnvoll. Nun wurde ein weiteres Spektrum unter gleichen Bedingungen aufgenommen. Um die eben diskutierten Fehler durch Quenchgase und schlechtes Timing zu umgehen, wurde die Kammer sehr sorgfältig evakuiert, sowie das Timing soweit als möglich optimiert. Dabei wurde das Delay zwischen Laser und Kamera solange verringert bis schwaches Streulicht erkennbar war, und dann auf den so ermittelten Wert zuzüglich fünf Nanosekunden eingestellt um sicherzugehen, dass die Messung nicht durch den Jitter des Lasers beeinflusst wird.

Das auf diesem Wege erhaltene Spektrum ist in *Abbildung 4.20* dargestellt. Nun wurde die Kammer ein weiteres Mal auf Dichtigkeit geprüft. Es galt eine Erklärung für die Nivellierung der Peakhöhen, sowie für das schlechte Intensitätsverhältnis zwischen Plasma und Fluoreszenz zu finden. Den entscheidenden Hinweis lieferte letztlich ein Vergleich der bisher verwendeten Messparameter mit einem Atemluft-LIF-Experiment.^{60,61,62} Der augenfälligste Unterschied bei beiden Messverfahren ist die auftretende NO-Konzentration. Im Atemluft-LIF-Experiment liegt diese üblicherweise im ppb-Bereich, die Plasma-LIF-Experimente wurden mit einer NO-Konzentration von 3% bei gleichzeitig höherem Druck durchgeführt. Diese extrem erhöhte Konzentration führt nun zwar am Orte der Fluoreszenz zu einer höheren Intensität, jedoch muss das erzeugte Fluoreszenzlicht erst den Weg vom Orte der Fluoreszenz bis zum Detektor zurücklegen. Befinden sich auf diesem Weg NO-Moleküle im passenden Zustand, können diese durch das Fluoreszenzlicht angeregt werden, dadurch kommt es zu einer deutlichen Intensitätsabnahme. Dieses Phänomen wird auch als **Selbstabsorption** bezeichnet. Der klassische Aufbau eines Spektrometers beinhaltet eine Strahlungsquelle, einen Probenbehälter und einen Detektor. Diese Komponenten lassen sich nun auf die Beschreibung der Selbstabsorption übertragen. Der Ort der Fluoreszenz ist in diesem Fall die Strahlungsquelle, und das Gasvolumen zwischen dieser und dem Detektor entspricht dem Probenbehälter. Fällt Licht durch den Probenbehälter kann es darin befindliche Moleküle anregen. Diese geben die aufgenommene Energie zwar bei der Relaxation wieder ab, jedoch erfolgt diese Abgabe

räumlich verteilt. Dadurch kommt es zu einer Schwächung der eingestrahnten Intensität. Dieser Effekt wird noch verstärkt, wenn dem angeregten Molekül weitere Pfade der Energieabgabe (Quenchen = strahlungslose Desaktivierung) offen stehen. Weiterhin gelten für die Relaxation dieselben Auswahlregeln wie für die Anregung. So kann das Molekül in einen anderen Zustand als den aus dem es angeregt wurde, zurückfallen. Mit jedem Absorptions- und Relaxationsprozess kommt es damit zu einer Verbreiterung des Frequenzbereichs. Dazu ein einfaches Beispiel:

Entspricht die erste Anregung einem Übergang von $J'' = 10$ nach $J' = 11$, kann das angeregte Molekül auf mehreren Wegen relaxieren. Um das Beispiel einfach zu halten, seien nur Übergänge mit $\Delta J = -1, 0, +1$ erlaubt. Das angeregte Molekül kann nun also von $J' = 11$ nach $J'' = 10, 11, 12$. Das dabei ausgesandte Photon kann nun seinerseits ein im entsprechenden Zustand vorliegendes Molekül anregen. Mit jedem Schritt nimmt die Zahl an möglichen Zuständen zu. Die Schwächung der eingestrahnten Intensität durch Absorptionsprozesse im Probenbehälter lässt sich mit dem *Lambert-Beerschen-Gesetz* berechnen:

$$I_T = I_0 \cdot \left(1 - e^{-\sigma \cdot N_i \cdot l}\right) \quad (4.7)$$

Hierbei ist σ der Absorptionsquerschnitt [cm^2], N_i die Anzahl der Moleküle im Zustand i pro cm^3 und l die optische Weglänge. Bei Vernachlässigung der Absorption ergibt sich N_i aus dem idealen Gasgesetz und der Boltzmann-Verteilung. Da sich diese Besetzung aber mit jedem Absorptionsvorgang ändert, wird die mathematische Behandlung des Systems sehr kompliziert, da für eine korrekte Berechnung die Verteilung eines Ausgangszustandes in viele Folgezustände entlang des optischen Weges betrachtet werden müsste. Dies führt zu einem System gekoppelter Differentialgleichungen, dessen Behandlung nicht sinnvoll erscheint. Gleichwohl lässt sich der Einfluss der Selbstabsorption leicht abschätzen, denn alle in Gleichung 4.7 enthaltenen Größen lassen sich grob quantitativ angeben. Die optische Weglänge l ist bekannt (10 cm), N_i lässt sich aus der Boltzmann-Verteilung und der NO-Teilchendichte erhalten und σ ist über die Einstein Koeffizienten A und B mit der Lebensdauer des Übergangs verknüpft:

$$A = \frac{1}{\tau}, B = \frac{A \cdot c^3}{8 \cdot \pi \cdot h \cdot \nu^3}, \sigma_0 = B \cdot \frac{h \cdot \nu}{c} \quad (4.8, 4.9, 4.10)$$

Hierbei ist σ_0 der integrale Absorptionsquerschnitt. Aus diesem lässt sich durch Multiplikation mit dem Hönl-London Faktor (S) und dem Franck-Condon Faktor $q_{0,0}$ des Übergangs der

Absorptionsquerschnitts σ erhalten. Bei den Messbedingungen (298 K, 3 mbar NO-Partialdruck) erhält man folgende Werte für den intensivsten Übergang:

Tabelle 4.3: Abgeschätzte Größen.

τ	200 ns (natürliche Lebensdauer)
N_i/N	0.07 (Boltzmannverteilung)
N	$7.46 \cdot 10^{22}$ (ideales Gasgesetz)
S	0.161 / Referenz ⁶⁹
$q_{0,0}$	0.1651 / Referenz ⁷⁰
σ	$9.43 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$
I_T	$I_0 \cdot e^{-49}$

Dieser Wert ist keinesfalls exakt, macht jedoch deutlich wie stark der Einfluss der Selbstabsorption unter diesen Bedingungen ist. Weiterhin kann an dieser Stelle festgestellt werden, dass die Empfindlichkeit des Messsystems als sehr gut zu bezeichnen ist, da trotz dieser starken Absorption noch ein deutliches Signal erhalten wurde. Mit diesem Aufbau sollten also Konzentrationen, die um einige Größenordnungen niedriger als in diesen Experimenten ausfallen, nachgewiesen werden können.

Bei der Vorstellung der LIF-Spektroskopie wurde darauf hingewiesen, dass die Peakhöhe proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit und der Anzahl der im definierten Zustand vorhandenen Moleküle (N_i) ist. In erster Näherung lässt sich sagen, dass ein hoher Peak einem stark populierte Zustand (N_i groß), ein Niedriger einem schwach populierte Zustand (N_i klein) entspricht. Daraus wiederum folgt, dass eigentlich intensive Linien sehr stark geschwächt werden, während normalerweise sehr schwache Linien (z.B. Satellitenzweige) kaum beeinträchtigt werden. Wird ein Spektrum also bei Bedingungen aufgenommen, unter denen Selbstabsorption eine spürbare Rolle spielt, äußert sich dies in einer Nivellierung oder gar Umkehr der erwarteten Peakhöhen. Um herauszufinden, ob die schlechte Qualität der bisher aufgenommenen Spektren auf das Phänomen der Selbstabsorption zurückzuführen sein könnte, wurde ein Spektrum mit deutlich niedrigerer NO-Konzentration aufgenommen. Dabei wurde die untere Grenze durch den Regelbereich der verwendeten Mass-Flow-Controller festgelegt. Diese ermöglichen einen minimalen Durchfluss von 1 sccm. Bei einem Gesamtfluss von 100 sccm war also eine Verringerung des NO-Anteils von 3% auf 1% realisierbar. Um die NO-Konzentration weiter zu reduzieren wurde der Kammerdruck von 100 mbar auf 20 mbar reduziert. Insgesamt ergibt sich so eine Konzentrationsänderung um Faktor 15. Wird die oben durchgeführte Übersichtsrechnung für diese Bedingungen wiederholt, ergibt sich ein

Verhältnis I_7/I_0 von $e^{-3.3}$. Der Einfluss der Selbstabsorption sollte also noch vorhanden sein, jedoch deutlich geringer ausfallen. Um diesen noch weiter zu reduzieren, müsste die optische Weglänge zum Detektor reduziert werden. Nun wurde als erster Test ein kleiner Ausschnitt des Spektrums aufgenommen. Dabei wurde in *Abbildung 4.21* derselbe Ausschnitt verwendet, welcher schon zur Bestimmung des Lasershifts herangezogen worden war. Im Vergleich zu *Abbildung 4.19* fällt sofort eine weitaus bessere Übereinstimmung des gemessenen Spektrums mit der Simulation auf. Zwar sind immer noch Abweichungen von über 30% erkennbar, diese

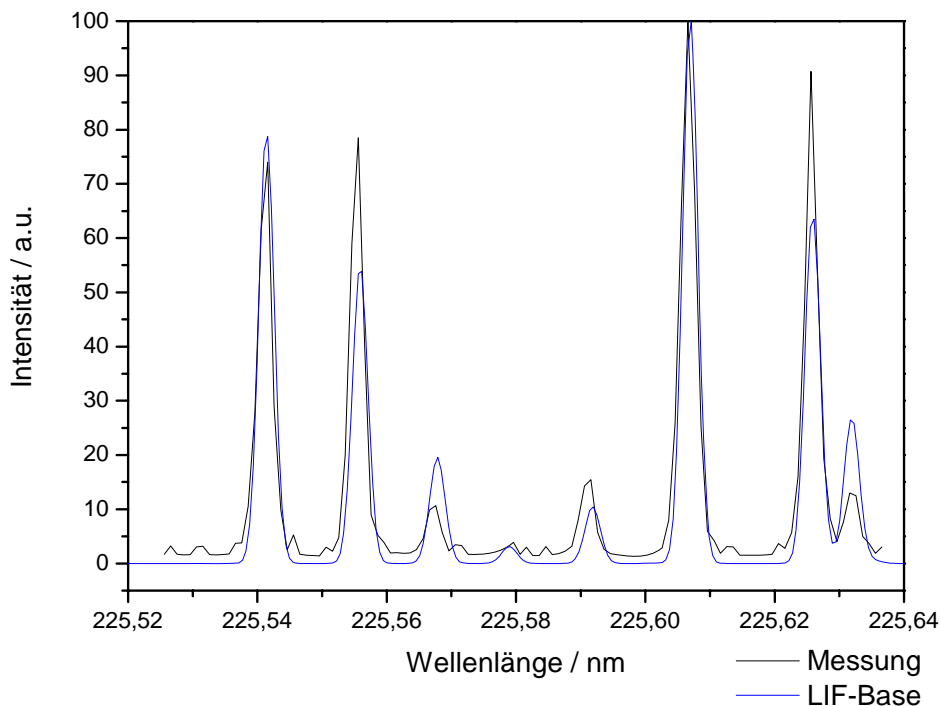


Abbildung 4.21: Testausschnitt bei reduzierter NO-Konzentration (20 mbar, 1% NO in He). Es zeigt sich eine deutlich bessere Übereinstimmung mit der Simulation.

können jedoch als durchaus befriedigend angesehen werden. Zum einen befindet sich der gewählte Ausschnitt in einem Bereich des Spektrums mit vergleichsweise geringer Intensität, wodurch Fehler stärker auffallen, zum anderen können diese Abweichung möglicherweise auch auf Temperaturabweichungen zurückgeführt werden. Das simulierte Spektrum entspricht einer Temperatur von 298 K, diese ist in der Plasmazone sicherlich überschritten. Bei der Aufnahme des Spektrums fiel weiterhin eine deutliche Zunahme der detektierten Intensität auf. Offenbar wird die durch die verringerte NO-Konzentration bedingte Erniedrigung der Lichtintensität am Ort der Fluoreszenz durch die gleichzeitige Verminderung der Selbstabsorption

überkompensiert. Aufgrund dieses viel versprechenden Ergebnisses wurde erneut versucht, ein vollständiges Spektrum einer Subbande aufzunehmen. Dieses Mal wurde allerdings die $^2\Pi_{3/2}$ Subbande gewählt. Vor Beginn der Messung wurde manuell der Bandenkopf angefahren, um einen Eindruck von der zu erwartenden Maximalintensität zu bekommen. Diese war derart stark, dass die Beschleunigungsspannung des MCP's von 900 V auf 800 V reduziert werden musste, um eine Sättigung des CCD-Sensors zu vermeiden.

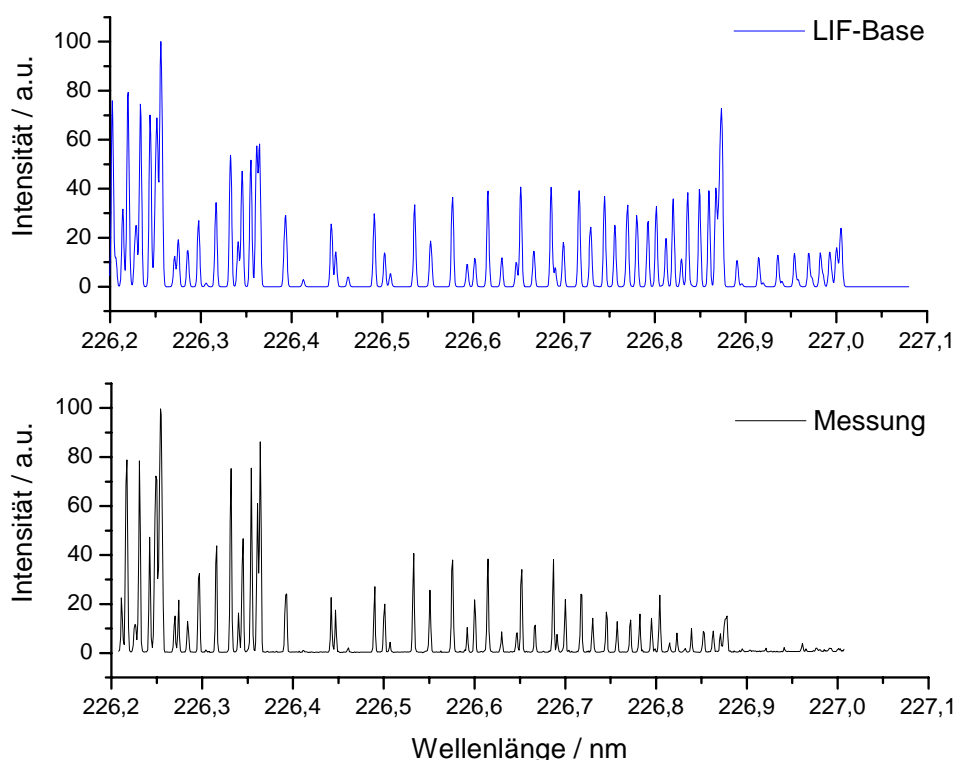


Abbildung 4.22: Aufnahme der $^2\Pi_{3/2}$ Subbande mit Plasma. 10 mbar, 1 % NO in He. Am linken Ende des Spektrums zeigt sich eine gute Übereinstimmung, die fehlenden Peaks am rechten Ende sind auf einen Messfehler zurückzuführen.

Der Bereich zwischen 226.2 nm und 226.6 nm zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem simulierten Spektrum. Die starken Abweichungen hinsichtlich der Peakhöhe am rechten Ende der Abbildung 4.22 wurden durch einen Fehler zu Beginn der Messung verursacht. Der Laser-scan begann bei 227.1 nm und lief zu kürzeren Wellenlängen, das rechte Ende des Spektrums entspricht also dem Anfang der Messung. In diesem Bereich treten die stärksten Unterschiede zur Simulation auf. Vor Beginn der Messungen wurde die Apparatur zwei Wochen lang nicht benutzt, NO war im Leitungssystem verblieben und wurde dort mit der Zeit zu NO₂ oxidiert. Zu Beginn der Messung wurde versäumt die Leitungen sorgfältig zu spülen. Dadurch wurde zuerst größtenteils NO₂ in die Kammer eingebracht. Im Laufe der Messung wurde dieses

langsam verdrängt, die tatsächliche Konzentration näherte sich schließlich immer mehr dem Sollwert.⁷¹

Später soll mit diesem Experiment der Mechanismus, der für die Plasmaaminierung (Funktionalisierung von Substraten mit -NH_2 -Gruppen) bei Atmosphärendruck verantwortlich ist, ermittelt werden. Dazu wird es gelten, die Rolle der NH_x -Radikale in Grund- und angeregten Zuständen zu charakterisieren. Die mittels der optischen Emissionsspektroskopie (OES) erzielten Beobachtung dieser Spezies sind prinzipiell nur mit schwacher Aussagekraft verbunden, da sie typischerweise Produkte in Nichtgleichgewichtsbedingungen widerspiegeln, während tatsächlich die überwiegende Mehrzahl der Spezies im lokalen Gleichgewicht vorliegt. Daher ist es nicht verwunderlich, dass bisherige Aussagen, die ausschließlich auf OES-Beobachtungen basieren, gelegentlich uneinheitlich und zum Teil widersprüchlich sind. Im Gegensatz zur OES-Methode kann durch gezielte Laseranregung des Grundzustandes eines Atoms oder Moleküls die Anwesenheit dieser Spezies durch induzierte Fluoreszenz gezielt und empfindlich nachgewiesen werden. Die einzusetzende Technik der laserinduzierten Fluoreszenz ist extrem empfindlich und kann prinzipiell immer dann angewandt werden, wenn das Molekül über einen stabilen elektronischen angeregten Zustand verfügt.

Beispielhaft für einige zu erwartende Spezies im $\text{N}_2\text{-H}_2$ -Gemisch sind die spektroskopischen Daten in *Tabelle 4.4* aufgeführt. Die Analyse erfolgt dann in dem realisierten experimentellen Aufbau, durch die Erweiterung der Informationen orts- und zeitaufgelöster laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie, völlig analog zu den Verfahren, wie sie erfolgreich zur Charakterisierung von Verbrennungsprozessen in Otto-Motoren eingesetzt werden.⁷² Bei der beabsichtigten Analyse dieses Systems treten einige schwerwiegende Änderungen zu den bisherigen Experimenten auf. Die wesentliche Änderung liegt in dem Umstand, dass die bisherigen Messungen eine Spezies detektieren sollten, die in relativ hoher Konzentration in dem zugeführten Gasgemisch enthalten war.

Bei den zukünftigen Experimenten gilt es Spezies nachzuweisen, welche durch das Plasma generiert werden und nur für einen kurzen Zeitraum existieren. Dadurch wird das in diesem Kapitel ausschlaggebende Phänomen der Selbstabsorption bei zukünftigen Messungen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit keine Rolle spielen, da die relevanten Spezies nur in der Plasmazone, sowie im direkten Umfeld zu erwarten sind und die Konzentration entlang des größten Teils des optischen Weges damit nahezu oder gleich Null sein wird. Weiterhin ist davon auszugehen, dass die Konzentrationen der nachzuweisenden Spezies deutlich geringer als die hier

aufgetretenen NO-Konzentrationen sein werden. Aus diesem Grund ist eine Erhöhung der Empfindlichkeit anzustreben. Der erste und wichtigste Schritt zu einer höheren Empfindlichkeit ist ein Austausch der Abbildungsoptik. Diese sollte weitaus näher an den Ort der Fluoreszenz gebracht werden, da damit ein weitaus größerer Bildwinkel erreicht werden kann. Berücksichtigt werden soll dabei auch die Abnahme der Intensität einer punktförmigen Licht-

Tabelle 4.4: In-situ beobachtbare Intermediate im H_2 - N_2 - O_2 -System. Ausgewählter Übergang und Wellenlänge des Bandenkopfes. Für die Wellenlängen unterhalb 340 nm ist ein Frequenzverdoppler erforderlich.

Spezies	Übergang	Bandenkopf / nm
N	$3p^4D^0 \leftarrow 2p^3^4S^0$	211/2
	$3p^4D^0 \rightarrow 3s^4P$	869
H	$3p^9D \leftarrow 1s^2S$	205/2
	$3d^9D \rightarrow 2p^2P$	656
NH	$A^3\Pi \leftrightarrow X^3\Sigma^-$	336
	$c^1\Pi \leftrightarrow a^1\Delta$	325
	$c^1\Pi \leftrightarrow b^1\Sigma^+$	452
NH^+	$A^2\Sigma^- \leftrightarrow X^2\Pi$	464
	$B^2\Delta \leftrightarrow X^2\Pi$	436
NO	$A^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Pi$	227
NO^+	$A^1\Pi \leftrightarrow X^1\Sigma^+$	274/2
O_2^+	$A^2\Pi \leftrightarrow X^1\Sigma_g^+$	250
O_2^-	$A^2\Pi \leftrightarrow X^2\Sigma_g$	400
OH	$A^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Pi$	308
OH^+	$A^3\Pi_i \leftrightarrow X^3\Sigma^-$	357
N_2^+	$B^2\Sigma_u^+ \leftrightarrow X^2\Sigma_g^+$	391
N_2^-	$A^1\Sigma_u^+ \leftrightarrow X^1\Sigma_g^+$	682
	$B^1\Pi_u \leftrightarrow X^1\Sigma_g^+$	493
NH_2	$\tilde{A}^2A_1 \leftrightarrow X^2B_1$	598
NO_2	$\tilde{A}^2B_2 \leftrightarrow X^2A_1$	<900
HNO	$\tilde{A}^1A'' \leftrightarrow X^1A'$	<740

quelle mit dem Quadrat der Entfernung. Nun ist die MSE zwar keine punktförmige Lichtquelle, aber es darf durchaus mit einer spürbaren Steigerung gerechnet werden. Um diesen Umbau vornehmen zu können, muss ein neues Anbauteil für die Kammer erstellt werden. Idealerweise sollte eine Platzierung der plasmaseitigen Linse im Inneren der Kammer ermöglichen. Damit wäre ein Abstand zwischen MSE und Linse von ca. 1 cm ohne die Gefahr von Streulicht durch Reflektion des Laserstrahls leicht erreichbar. Ein weiterer Umbau, welcher hohe Priorität besitzen sollte, betrifft die mögliche Verwendung eines NdYAG-Lasers, welcher wenig Platz beanspruchen würde und weiterhin in der Lage sein würde, bei vergleichbarer Leistung kürzere Pulse zu liefern, womit sich die erreichbare Zeitauflösung verbessern würde. Ein weiterer Punkt ist die Umlenkung und Fokussierung des Lasers. Da der erzeugte Laserfächer für dreidimensional aufgelöste Messungen parallel zur MSE-Oberfläche verschoben werden muss, ist es erforderlich die entsprechenden Komponenten (Umlenkprisma und Zylinderlinse) sehr genau und reproduzierbar positionieren zu können. Zurzeit befinden sich diese auf Magnetfüßen und eine Positionierung kann nur durch manuelles Verschieben dieser Füße auf dem Tisch erfolgen. Stattdessen sollten beide Komponenten auf einen Mikrometertisch montiert werden, ist dieser einmal sauber eingerichtet kann der Laserfächer sehr genau und reproduzierbar innerhalb der Plasmazone positioniert werden.⁷¹

4.2. Analyse der Zündbedingungen bei variablen Anregungsfrequenzen

Durch den sehr kleinen Elektrodenabstand der MSE-Plasmaquelle von nur $70\text{ }\mu\text{m}$ verhält sich die Entladung trotz des hochfrequenten Wechselfeldes der Anregungsfrequenzen im MHz-Bereich wie eine Gleichstromentladung oder DC-Entladung. Daher ist es möglich das Verhalten der geladenen Partikel im Hochfrequenzfeld unseres Systems vor der Zündung mit

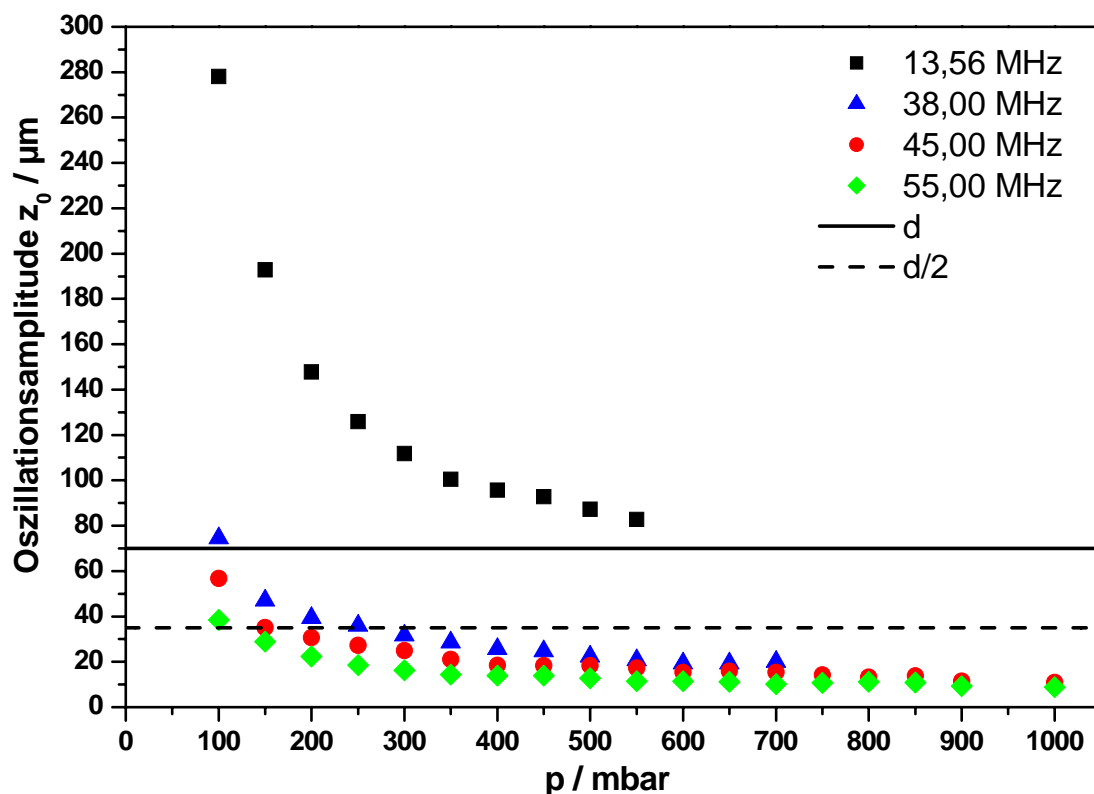


Abbildung 4.23: Mit den gemessenen elektrischen Feldstärken zum Zündzeitpunkt berechnete Oszillationsamplituden von N_2 -Ionen bei einem Elektrodenabstand von $d = 70\text{ }\mu\text{m}$.

der DC Townsend Zündbedingung in Abhängigkeit vom Druckbereich und der verwendeten Gassorte zu beschreiben. Weiterhin hängt es aber ebenso von der verwendeten Anregungsfrequenz ab, ob der Anwendungsbereich der DC Townsend Zündbedingung gerechtfertigt ist. Um das beobachtete Zündverhalten zu beschreiben, zeigen die *Abbildung 4.23* und *4.24* zunächst die druckabhängigen Oszillationsamplituden z_0 der Ionen zweier bei unterschiedlichen Anregungsfrequenzen gezündeten Gase Ar und N_2 , die mit der gemessenen elektrischen Feldstärke E_0 im Moment der Zündung nach folgender Gleichung berechnet wurden.

$$z_0 = \frac{e \cdot E_0}{m \cdot \omega \cdot \sqrt{\omega^2 + \nu_c^2}} \quad (4.11)$$

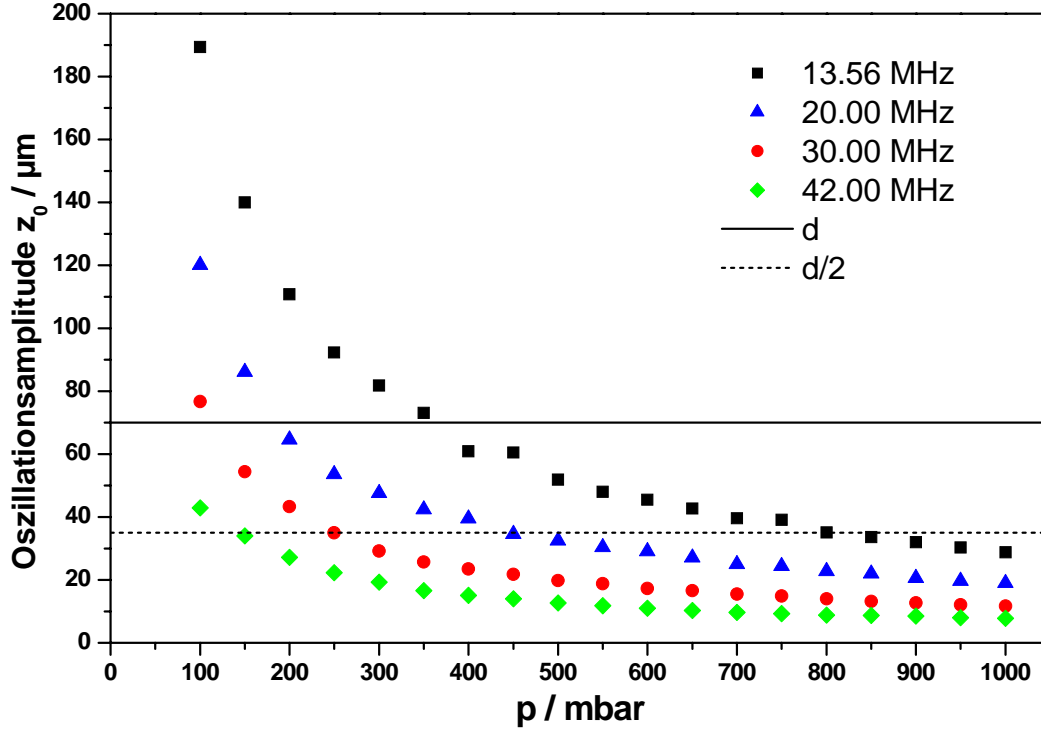


Abbildung 4.24: Mit den gemessenen elektrischen Feldstärken zum Zündzeitpunkt berechneten Oszillationsamplituden von Ar-Ionen bei einem Elektrodenabstand von $d = 70 \mu\text{m}$.

worin E_0 die Amplitude des elektrischen Feldes ist, m die Masse des geladenen Teilchens, ω die Kreisfrequenz und ν_c die Ionen-Neutralteilchen Kollisionsfrequenz ist (siehe Kapitel 2.4). Diese Gleichung liefert die Scheitelwerte der geladenen Partikel aus der Lösung (siehe Gleichung 4.13) der Gleichung 4.12 inklusive des druckabhängigen Lorentz Kollisionsterm, um den Reibungsbeitrag zu berücksichtigen.³⁶

$$m \cdot \frac{d^2 z}{dt^2} + m \cdot \nu_c \cdot \frac{dz}{dt} = e \cdot E_0 \cdot \sin \omega \cdot t \quad (4.12)$$

$$z = -\frac{e \cdot E_0 \cdot \nu_c}{m \cdot \omega \cdot (\omega^2 + \nu_c^2)} \cos(\omega \cdot t) - \frac{e \cdot E_0}{m \cdot (\omega^2 + \nu_c^2)} \sin(\omega \cdot t) \quad (4.13)$$

Die Bewegung der geladenen Teilchen ist driftkontrolliert ebenso wie bei DC Entladungen, da die Oszillationsamplituden der Elektronen als auch der Ionen den halben Elektrodenabstand ($d/2 = 35 \mu\text{m}$) übersteigen.³⁸ Dieses $d/2$ -Kriterium beziehungsweise der Elektronen- und Ionen-

drift rechtfertigen die Anwendung der DC-Townsend Zündbedingung. Die experimentellen Paschenkurven in Argon und in Stickstoff sind in den *Abbildung 4.25* und *Abbildung 4.26* illustriert und enthalten ebenso die Funktionsanpassung durch einen Fit der Paschen Formel aus der DC Townsend Zündbedingung.^{37,48}

$$U_{IP} = \frac{B \cdot (p \cdot d)}{C + \ln(p \cdot d)} \quad (4.14)$$

mit

$$C = \ln \frac{A}{\ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right)} \quad (4.15)$$

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 erwähnt, entsprechen die Minima der angepassten Funktionskurven durch die Paschenformel der minimalen Zündspannung oder Zündenergie. Das Maximum der Gleichung 4.16:

$$\alpha = A \cdot p \cdot e^{-\left(\frac{B \cdot p}{E}\right)} \quad (4.16)$$

$$\left(\frac{E}{p}\right)_m = \left(\frac{U_{IP}}{p \cdot d}\right)_m = B \quad (4.17)$$

entspricht ebenso der minimal benötigten Energie in Gleichung 4.17.

Die Konstante **B** (in V·mbar⁻¹·cm⁻¹), die in diesem Kontext ebenso unter der Stoljetow Konstante bekannt ist, ist direkt mit der Konstante C aus der Gleichungen 4.14 und der Gleichung 4.15 mit der Sekundärelektronenvervielfachung verknüpft.⁷³ Die Sekundärelektronenemissionskoeffizienten γ sind aus den experimentell bestimmten Werten für **C** mit der Gleichung 4.15 unter Verwendung des folgenden Parameters $A = 9.0 \text{ mbar}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ berechnet.³⁷ Die Kurven in den *Abbildung 4.25* und *Abbildung 4.26*, aus denen die experimentellen Werte für **B** und **C** ermittelt werden können, sind in dem Bereich zweifach an die Paschenformel angepasst, in dem ein Übergang vom DC-Townsendregime oder γ -regime zum Hochfrequenzregime oder dem α -regime durch das $d/2$ -Kriterium gerechtfertigt ist. Die Konstanten, die sich aus den Funktionsanpassungen ergeben, sind in *Tabelle 4.5* aufgelistet. Bei 13.56 MHz geht der dominante Zündmechanismus bei niedrigen Drücken vom DC

Townsend Mechanismus ($135.6 \text{ V} \cdot \text{mbar}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, γ -regime) zum Hochfrequenzmechanismus ($66.2 \text{ V} \cdot \text{mbar}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, α -regime) bei hohen Drücken über.⁷⁴ Die B -Werte des Anpassungsbereiches des Hochfrequenzmechanismus sind bedeutend niedriger als die B -Werte des

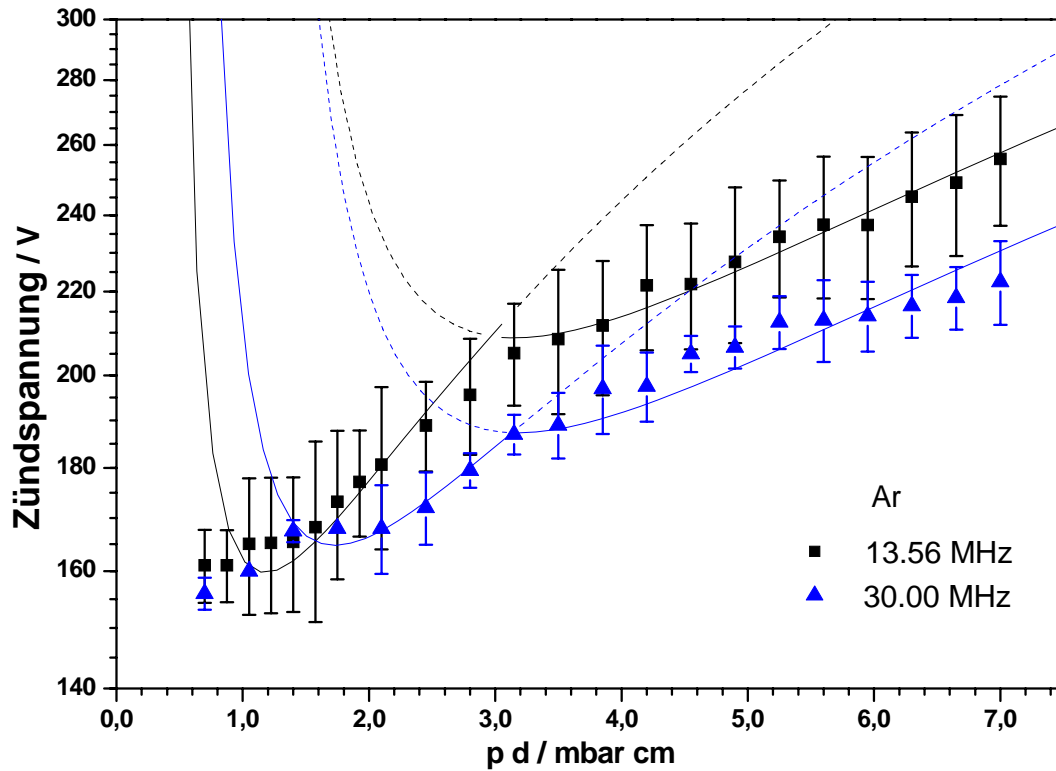


Abbildung 4.25: Mit den gemessenen elektrischen Feldstärken zum Zündzeitpunkt berechneten Oszillationsamplituden von Ar-Ionen bei einem Elektrodenabstand von $d = 70 \mu\text{m}$.

Anpassungsbereiches des DC-Mechanismus und nehmen mit zunehmender Frequenz in beiden Fällen ab.³⁷ Im Anpassungsbereich hoher Drücke oder hoher $p d$ -Werte, wo der Hochfrequenzmechanismus bereits bei einer Anregungsfrequenz von 13.56 MHz dominiert, ist die Abnahme des B -Wertes mit zunehmender Anregungsfrequenz nicht so stark wie im Anpassungsbereich niedriger Drücke oder niedriger $p d$ -Werte. Bei geringen Drücken ist der Zündmechanismus durch einen Übergang vom DC Townsendregime zum Hochfrequenzregime mit zunehmender Anregungsfrequenz charakterisiert. Diese Interpretation wird durch die Oszillationskurven der Abbildung 4.23 gestützt. Mit zunehmender Frequenz sinkt die obere Druckgrenze in der das $d/2$ -Kriterium für einen dominierenden DC Townsendmechanismus noch erfüllt ist ($z_0 > d/2$). Das Hochfrequenzregime wird sozusagen dominanter in der Charakterisierung des Zündmechanismus. Die experimentellen γ -Werte bestätigen ebenso die Resultate. Durch den Übergang des Zündmechanismus bei niedrigen Drücken zwischen den eingekoppelten Anregungs-

frequenzen von 13.56 MHz zu 30 MHz, nehmen die Zündspannungen, in *Abbildung 4.25* zu sehen, sogar leicht zu. Die Abnahme des B -Wertes kann die starke Abnahme des Ladungsträgerbeitrages durch Sekundärelektronen γ nicht kompensieren (siehe *Tabelle 4.5*).⁷⁴

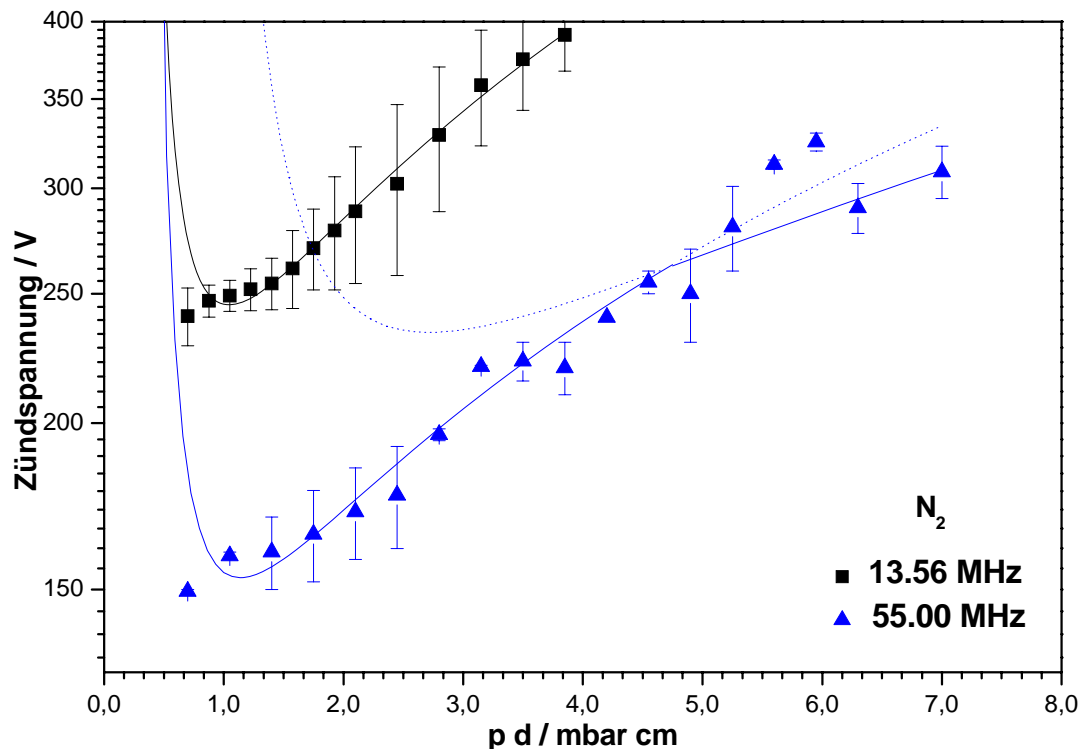


Abbildung 4.26: Mit den gemessenen elektrischen Feldstärken zum Zündzeitpunkt berechneten Oszillationsamplituden von Ar-Ionen bei einem Elektrodenabstand von $d = 70 \mu\text{m}$.

Die B - und C -Werte für das Experiment in Stickstoff sind ebenso in *Tabelle 4.5* aufgelistet. Die B -Werte für den Hochfrequenzmechanismus sind abermals niedriger als die B -Werte des DC-Townsendmechanismus und nehmen ebenso mit zunehmender Anregungsfrequenz ab.

Wie bereits bei der Charakterisierung des Zündmechanismus gezeigt und von der Arbeitsgruppe um J. Park in Helium bestätigt,¹¹ nehmen die Zündspannungen abhängig von der eingekoppelten Anregungsfrequenz ab. Nach der elektrischen Charakterisierung der Plasmaquelle, sind wir nun in der Lage vorauszusagen, dass mit einem Eintritt in den Hochfrequenzzündmechanismus bei Atmosphärendruck in Argon und Stickstoff die Zündspannungen weiterhin mit zunehmender Anregungsfrequenz abnehmen werden, wie es in *Abbildung 4.27* und *Abbildung 4.28* illustriert ist. In Stickstoff wurde außerdem die Abnahme der Zündspannung mit zunehmender Anregungsfrequenz bei verschiedenen Drücken aufgetragen.

Tabelle 4.5: Konstanten der gefitteten Zündkurven in Ar und N₂.

Frequenz	B [Ar]	C [Ar]	γ [Ar]	E / p [Ar]	Regime [Ar]
DC	135 [37]	+0.97	$3.4 \cdot 10^{-2}$ [44]	75 – 450	γ
13.56 MHz	66.2 ± 1.4	-0.15 ± 0.03	$2.88 \cdot 10^{-5}$	37 – 70	γ - α Übergang
	135.6 ± 4.1	$+0.84 \pm 0.04$	$2.10 \cdot 10^{-2}$	70 – 184	γ
20.00 MHz	63.8 ± 2.4	-0.16 ± 0.05	$2.52 \cdot 10^{-5}$	34 – 72	γ - α Übergang
	126.2 ± 2.3	$+0.73 \pm 0.03$	$1.31 \cdot 10^{-2}$	72 – 118	γ
30.00 MHz	58.9 ± 2.2	-0.16 ± 0.05	$2.52 \cdot 10^{-5}$	32 – 64	γ - α Übergang
	95.4 ± 2.4	$+0.45 \pm 0.03$	$3.18 \cdot 10^{-3}$	64 – 120	γ
42.00 MHz	55.5 ± 0.9	-0.10 ± 0.02	$4.67 \cdot 10^{-5}$	30 – 58	γ - α Übergang
	89.0 ± 3.7	$+0.48 \pm 0.05$	$3.77 \cdot 10^{-3}$	58 – 107	γ
Frequenz	B [N ₂]	C[N ₂]	γ [N ₂]	E / p [N ₂]	Regime [N ₂]
DC	256 [37]	+1.04	$4.3 \cdot 10^{-2}$ [44]	75 – 450	γ
13.56 MHz	244.8 ± 4.1	$+1.03 \pm 0.02$	$4.2 \cdot 10^{-2}$	102 – 344	γ
40.00 MHz	129 ± 19	$+0.48 \pm 0.26$	$3.8 \cdot 10^{-3}$	66 – 94	γ - α Übergang
	187.6 ± 4.7	$+1.06 \pm 0.03$	$4.6 \cdot 10^{-2}$	103 – 265	γ
47.00 MHz	128.4 ± 6.5	$+0.69 \pm 0.10$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	57 – 92	γ - α Übergang
	164.1 ± 6.1	$+1.12 \pm 0.04$	$5.6 \cdot 10^{-2}$	100 – 218	γ
49.00 MHz	124 ± 33	$+0.65 \pm 0.56$	$9.2 \cdot 10^{-3}$	58 – 77	γ - α Übergang
	152.0 ± 6.7	$+1.05 \pm 0.05$	$4.5 \cdot 10^{-2}$	85 – 219	γ
55.00 MHz	93 ± 12	$+0.20 \pm 0.21$	$6.3 \cdot 10^{-4}$	51 – 70	γ - α Übergang
	153 ± 12	$+1.05 \pm 0.08$	$4.5 \cdot 10^{-2}$	82 – 214	γ

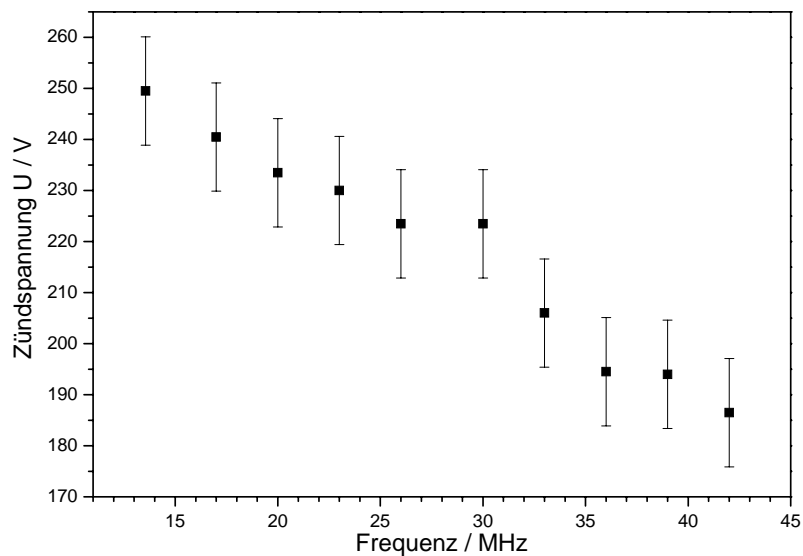


Abbildung 4.27: Zusammenhang der experimentellen Zündspannung in Abhängigkeit der verwendeten Anregungsfrequenz, in Ar bei 1000 mbar.

Abbildung 4.28 macht ein weiteres Ähnlichkeitsgesetz wie das Paschengesetz sichtbar. Die Zündspannung bei einer Anregungsfrequenz von 60.00 MHz liegt offensichtlich bei hohen Drücken in einem ähnlichen Bereich wie die Zündspannung bei halbiertem Druck und halbiertem Anregungsfrequenz von 30.00 MHz. Dieser Zusammenhang könnte unter Annahme des Hochfrequenzmechanismus ein experimentell neu erhaltenes Ähnlichkeitsgesetz, wie in Gleichung 4.18 gezeigt, rechtfertigen.

$$U_{IP} = p \cdot \omega^{-1} = \text{const.} \quad (4.18)$$

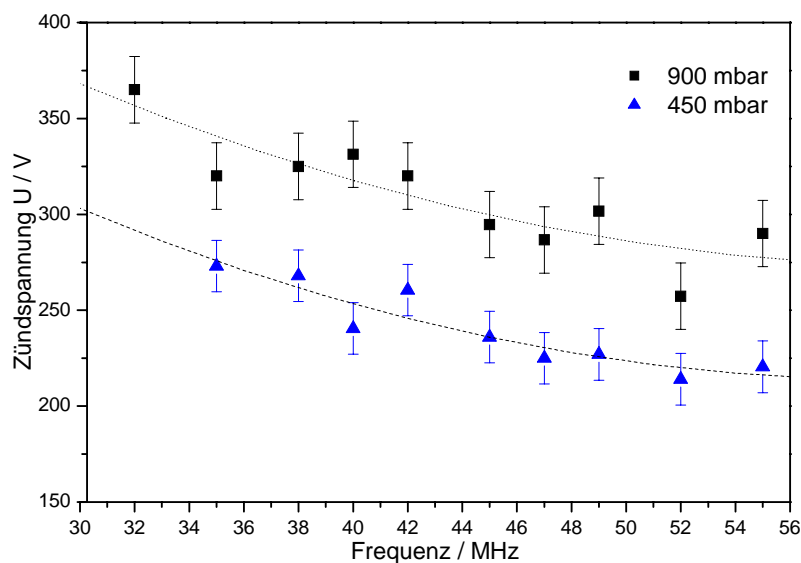


Abbildung 4.28: Zusammenhang der experimentellen Zündspannung in Abhängigkeit der verwendeten Anregungsfrequenz in N_2 .

Wie die Ergebnisse der Charakterisierung der Plasmaquelle gezeigt haben, ist die Zündung einer Glimmentladung in Stickstoff bei Atmosphärendruck zwar gelungen, doch ist diese Optimierung mit den bisher untersuchten Anregungsfrequenzen noch keinesfalls beendet. Gelingt es mit noch höheren Anregungsfrequenzen als 55.00 MHz vollends ein Hochfrequenzplasma zu zünden, um damit die Verlustmechanismen von DC-Entladungen zu verhindern, sollte im Bereich der mit Radiofrequenz betriebenen Plasmen bis zur Resonanz zwischen Anregungs- und Plasmaionenfrequenz ω_{pi} (siehe Kapitel 4.1.4) weiterhin eine Erniedrigung der Zündspannungen zu beobachten sein.

5. Anwendungen der MSE Plasmaquelle

5.1. Sterilisation

5.1.1. Grundlagen

Sterilisation und Reinigung sind zentrale Themen der heutigen Zeit, somit wird ständig nach neuen, günstigeren und effizienteren Methoden gesucht. Hierbei kann die plasmagestützte Sterilisation eine sinnvolle Alternative zu herkömmlichen Methoden darstellen. Die keimtötende Wirkung der Vielzahl von, im Plasma generierte, reaktiven Spezies kann dazu genutzt werden, die Zellen oder Sporen anzugreifen und die Mikroorganismen damit abzutöten. Es ist mit der verwendeten Plasmaquelle außerdem möglich, auch bei Atmosphärendruck unter so milden Bedingungen (siehe Kapitel 1.1) zu sterilisieren, dass thermoeempfindliche Oberflächen wie beispielsweise Polymersubstrate dabei nicht zerstört werden. Bisherige Methoden beruhen auf Prinzipien der thermischen -(feucht/trocken), filtrativen-, radiologischen oder chemischer Sterilisation. Jede dieser Methoden bietet spezifische Vor- und Nachteile. So hat sich die Sterilisation mittels feuchter- oder trockener Hitze in der Medizin bewährt, ist aber für die Anwendung bei thermolabilen Materialien nicht geeignet. Filtration ist selbstverständlich nur für die Dekontamination von Gasen oder Flüssigkeiten geeignet. Für chemische Sterilisation wird in der Laborpraxis eine im Umgang nachteilige, wässrige Lösung von Ethylenoxid verwendet.

Der Nachteil aller herkömmlichen Methoden liegt in der langen Einwirkdauer. Im Bereich der Sterilisation durch elektromagnetische Strahlung hat sich bei lebenden Zellen die Bestrahlung mit UV-Strahlung bewährt. Die Wirkung beruht dabei auf der Absorption und irreversiblen Fragmentierung der Bindung zwischen den Pyrimidinbasen und dem DNA-Gerüst im Kern bei ca. 260 nm, die zum Zelltod führt. Die Dauerform von Bakterien und Pilzen, die Sporen, sind oft strahlungsunempfindlicher, da sie zum einen keinen Stoffwechsel haben und durch Pigmentierung und andere chemische Schutzmechanismen in der Zellmembran geschützt sind. Ionisierende Strahlung als letztes Beispiel ist zwar effektiv, ist aber wegen des schwierigen Umgangs und der fehlenden gesellschaftlichen Akzeptanz von radioaktiven Stoffen ebenfalls mit Nachteilen behaftet.

5.1.2. Mikroorganismen

Die resistenten Sporen, die in der verwendeten Apparatur vernichtet werden sollen, stammen vom Bakterium *Bacillus cereus* (Endosporen) und vom Gießkannenschimmel *Aspergillus niger* (Konidiosporen). Die Sporen dieser Mikroorganismen dienen als Referenzkeime für die vollständige Sterilisation unter thermischer Einwirkung bzw. der Einwirkung von UV-Strahlung oder Behandlung mit H_2O_2 -Lösung.

Zur Bildung von Endosporen ist nur eine kleine Gruppe der Eubakterien befähigt. Die Gattungen *Bacillus*, *Clostridium* und *Desulfotomaculum*, zur Familie *Bacillaceae* zusammengefasst, bilden diesen Pool der Sporenbildner. Die Endosporen entstehen im Inneren der Bakterienzelle. Die Sporenbildung beginnt mit einer Ansammlung von proteinhaltigem

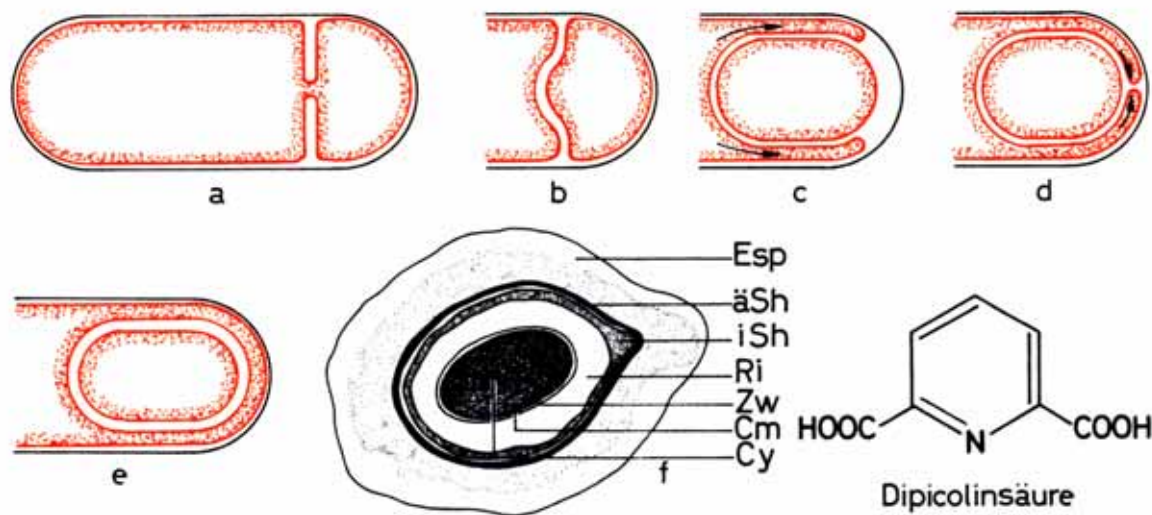


Abbildung 5.1: Schema der Sporenbildung und des Aufbaus einer reifen Spore.⁷⁵

Material, das Lichtbrechungsvermögen des Sporenbereichs nimmt zu und unter Verwertung von vorhandenen Speicherstoffen (Poly- β -hydroxybuttersäure bei Aerobien oder Polysaccharide bei Anaerobien) erfolgen zahlreiche Stoffumwandlungen. Während der ersten fünf Stunden der Sporenbildung werden 75 % der Proteine der Mutterzelle abgebaut. Als sporenspezifische Substanz wird dabei Dipicolinsäure (Pyridin-2,6-dicarbonsäure) gebildet. Sie kann bis zu 15 % vom Trockengewicht in den Sporen enthalten sein und kommt nicht in den vegetativen Zellen vor. Dipicolinsäure liegt dabei als Calcium-Salz in der Sporenhülle (außerhalb der Zellwand) vor und ist nur in thermoresistenten Sporen enthalten. Die sukzessiven Stadien der Sporenbildung bei Bakterien sind in *Abbildung 5.1 a-e* schematisch dargestellt. *Abbildung 5.1 f* zeigt die schematische Darstellung der Spore und deren spezifische

Substanz Dipicolinsäure (Pyridin-2,6-dicarbonsäure). Die Bezeichnung der Spore spaltet sich noch in das (Esp) Exosporium, der (äSh) äußeren Sporenhülle, der (iSh) inneren Sporenhülle, der (Ri) Sporenrinde, der (Zw) Zellwand, der (Cm) Cytoplasmamembran und dem (Cy) Cytoplasma der Spore mit Kern auf. Die Sporenbildung ist einer der kompliziertesten Prozesse der Differenzierung der Bakterienzelle. Sie beginnt mit einer speziellen Art einer Zellteilung. Durch Invagination der Cytoplasmamembran wird ein Teil des Protoplasten (abgerundete Bakterienzellen, die nachweislich keine Zellwandreste mehr enthält)

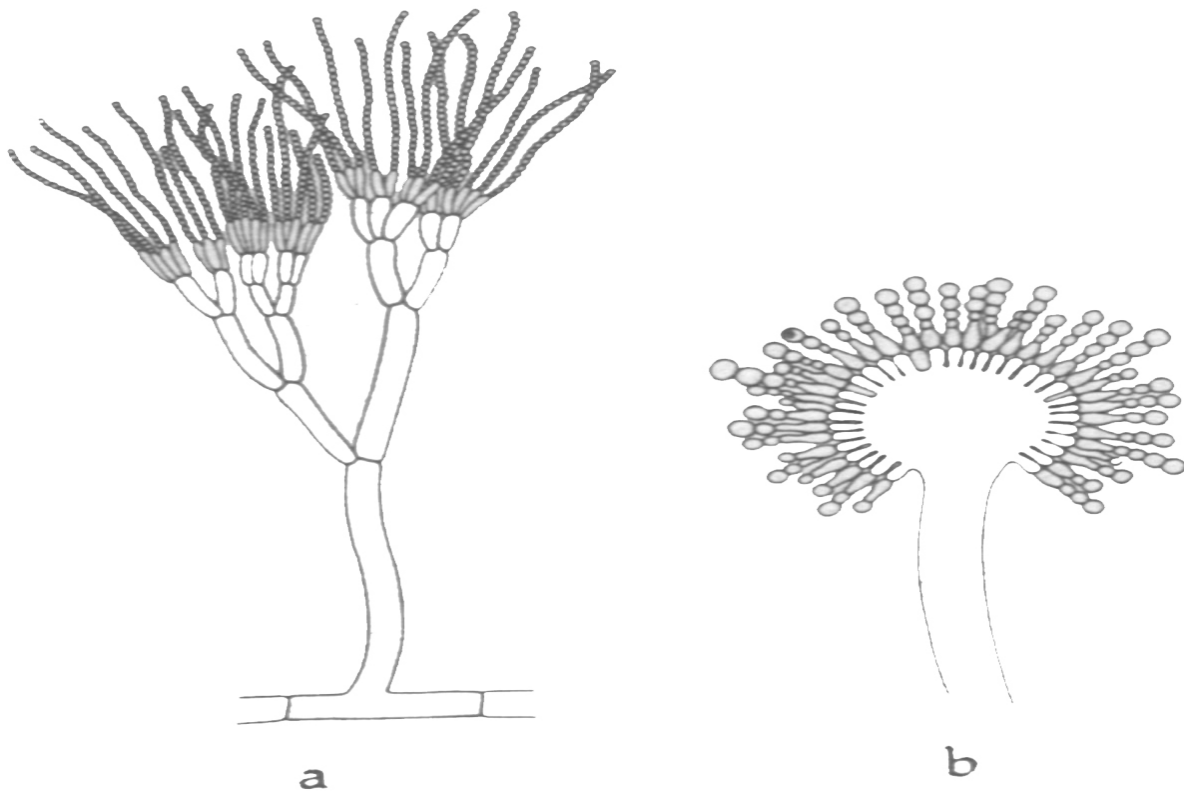


Abbildung 5.2: Abbildung: Nebenfruchtform des Pinselschimmels *Penicillium* (a) und des Gießkannenschimmels *Aspergillus* (b).⁷⁵

der Mutterzelle abgeschnürt. Dieser Sporenprotoplast enthält einen Teil des Kernmaterials. Zwischen den beiden Protoplasten erfolgt nun nicht, wie bei der normalen Zellteilung, eine Zellwandbildung sondern der Sporenprotoplast wird vielmehr von der Cytoplasmamembran der Mutterzelle umwachsen und eingehüllt. Dabei wird die Spore nahezu vollständig vom restlichen Wassergehalt befreit oder vielmehr ausgetrocknet. Der Sporenprotoplast ist nun von zwei Cytoplasmamembranen umgeben. Die innere Membran scheidet nun zellwandartiges Material ab und es entsteht die Zellwand des Sporenprotoplasten. Die äußere Sporenhülle wird von der Mutterzelle gebildet. Der verbleibende Raum zwischen den beiden Hüllen ist mit

vernetzten Glycopeptid-Polymeren gefüllt und wird als Rinde (Cortex) bezeichnet. Einige Bakterien bilden noch ein sogenanntes Exosporium, das bei der Sporenreifung als lose ballonartige Hülle erhalten bleibt. Die Bildung der Sporen wird bei Nährstoffmangel oder bei der Anhäufung von Stoffwechselprodukten ausgelöst.

Die ca. 150 Arten von Aspergillen (Gießkannenschimmel) gehören zu der Klasse der Ascomycetales (Schlauchpilze), Unterklasse Euascomycetales, deren Hauptfruchtform der Ascus (ein schlauchartiges Gebilde, in dem die Ascosporen gebildet werden) ist, in dem für die geschlechtliche Fortpflanzung (Karyogamie: Verschmelzung der Kerne), Meiose und meist auch die Mitose stattfindet. Der Ascus enthält 8 Ascosporen. Das vielkernige Mycel ist verzweigt und mit Konidienträgern als Nebenfruchtform besetzt. Von den Konidienträgern schnüren sich zur asexuellen Vermehrung die braunen, schwarzen oder grünen Konidien in der typischen Gießkannenform ab. Bei dem toxischen Avlatoxin bildende Schimmel auf Brot oder Getreide handelt es sich ebenfalls um einen Aspergillus. Es gibt aber auch Aspergillen die Antibiotika produzieren. Penicillium gehört ebenfalls in diese Unterklasse, unterscheidet sich aber in der charakteristischen Form der Konidienstadien (siehe *Abbildung 5.2 a*).

Beide Sporensorten nutzen einen wirkungsvollen Mechanismus, um ihre DNA gegen energiereiche Strahlung unterhalb von 300 nm zu schützen. Die sporenspezifische Substanz 2,6-Pyridin-Dicarbonsäure des *Bacillus cereus* wurde in einem UV-VIS Spektrometer (Perkin Elmer Lambda 2) auf seine Absorptionseigenschaften hin untersucht und es ergaben sich Absorptionsmaxima bei 275 nm und 220 nm mit Absorptionskoeffizienten von $5.0 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ und $8.5 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.⁷⁶ Die Sporen des *Aspergillus niger* sind durch ihre schwarze Pigmentierung über einen weiteren spektralen Bereich geschützt.

5.1.3. Ergebnisse

Die Vorteile der Plasmasterilisation sind trockene Behandlung bei geringen Temperaturen, kurze Einwirkzeiten und die Möglichkeit des Verzichts auf giftige Agentien. Nur die Gasmischungen aus Helium, Argon, Stickstoff und Sauerstoff werden verwendet. Je nach Zusammensetzung der Gasmischungen unterscheidet man die dominanten Sterilisationsmechanismen in Deaktivierung durch UV-Strahlung, Plasmaätzen oder Ionenbombardement (siehe *Abbildung 5.3*). Um nun eine Aussage über die Eigenschaften der Plasmaquelle hinsichtlich ihrer Dekontaminationswirkung zu machen, muss die Reduktion der Anzahl von Sporen definiert werden. Sie ist definiert als die Differenz zwischen der Anzahl von koloniebildenden Einheiten einer unbehandelten Probe gegenüber der Anzahl von koloniebildenden

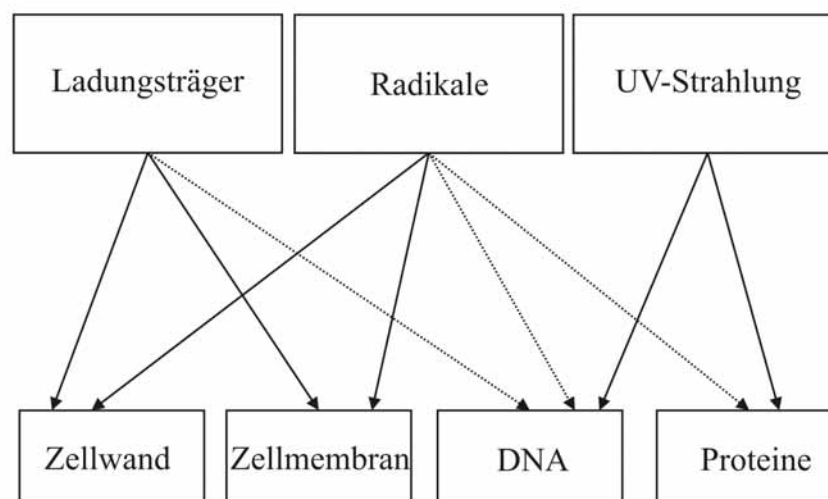


Abbildung 5.3: Mechanismen der Sterilisation durch Plasmaeinwirkung.

Einheiten einer behandelten Probe. Bei diesem Verfahren wird die Sporensuspension vom Substrat in einer Pufferlösung aufgenommen und mehrfach verdünnt, bis sich die Sporen in der verdünnte Lösung so verteilt haben, dass auf einem Agar-Substrat, die Sporen örtlich differenziert voneinander aufwachsen können. Diese Methode wird allerdings in einer sterilen Umgebung eines Biologielabors durchgeführt, die in unserem Labor nicht zur Verfügung stand. Außerdem sind die Auswertungen und Nachbehandlungen, um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen sehr kostenintensiv. Daher wurde eine Methode angewandt, die wenigstens eine Abschätzung der Plasmaeinwirkung möglich machen sollte (siehe Kapitel 3.4). Dabei wurde die Sporensuspension von 0.05 cm^3 mit den darin enthaltenen 10^6

Sporen direkt auf das sterile Agar-Medium aufgebracht und das Wachstum der behandelten Probe gegenüber einer unbehandelten Referenz beobachtet.

Auf diese Weise kann natürlich keine Aussage über die Kinetik der Sterilisation gemacht werden, weil eine genauere zeitliche Auflösung der überlagerten Sterilisationsmechanismen nicht möglich ist. Die Arbeitsgruppe um Prof. Dr. P. Awakowicz hat sich mit diesem Thema näher beschäftigt und ich möchte einige Mechanismen und Ergebnisse zur Unterstützung meiner Thesen zitieren. Da die Plasmaquelle mit den in *Abbildung 5.3* gezeigten reaktiven Spezies einen Kanon von Wirkmechanismen liefert, ist es sinnvoll sie voneinander abzu-

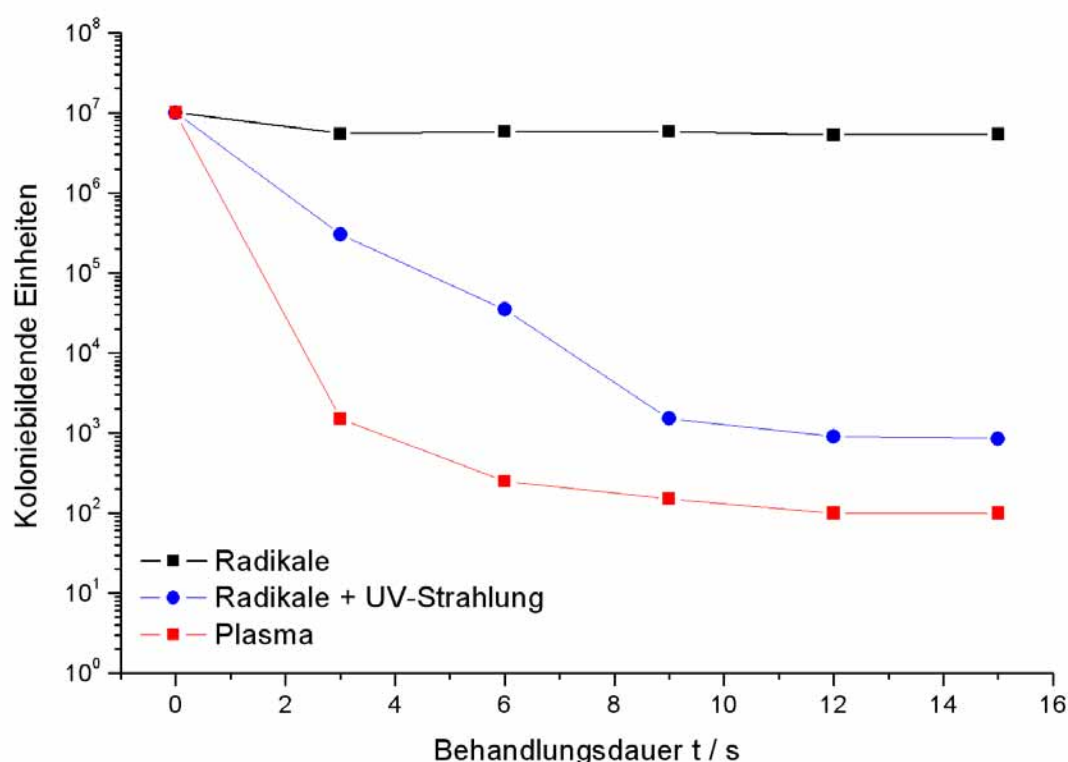


Abbildung 5.4: Separater Einfluss der Sporenreduktion durch neutrale Radikale und UV-Strahlung im Vergleich zur Plasmabehandlung.⁷⁷

trennen. Dazu kann beispielsweise ein UV-Filter genutzt werden oder wie im Kapitel 3.4 gezeigten Aufbau der Substratbias abgeschaltet werden, um die Wirkung der Dekontamination durch UV-Strahlung auszuschließen oder als einziges Sterilisationsagens zu betrachten. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Behandlung mit Radikalen als einziges Sterilisationsagens relativ langsame Reduktionsergebnisse liefert (siehe *Abbildung 5.4*). Die Betrachtung der gemeinsamen Wirkung von Radikalen und UV-Strahlung über einen längeren Zeitraum zeigt einen asymptotischen Verlauf im Reduktion-Zeit-Diagramm, wobei sich der Unterschied

zwischen den beiden Mechanismen abzeichnet. Dabei zeigt sich UV-Strahlung als der effizienteste Sterilisationsmechanismus bei kurzen Behandlungsdauern, während Radikale die Sterilisation mit einer bedeutend langsameren Reduktion der Sporen fortsetzen.⁷⁷ Das zeitabhängige Verhalten der Sterilisation mit allen simultanen Wirkmechanismen scheint allerdings

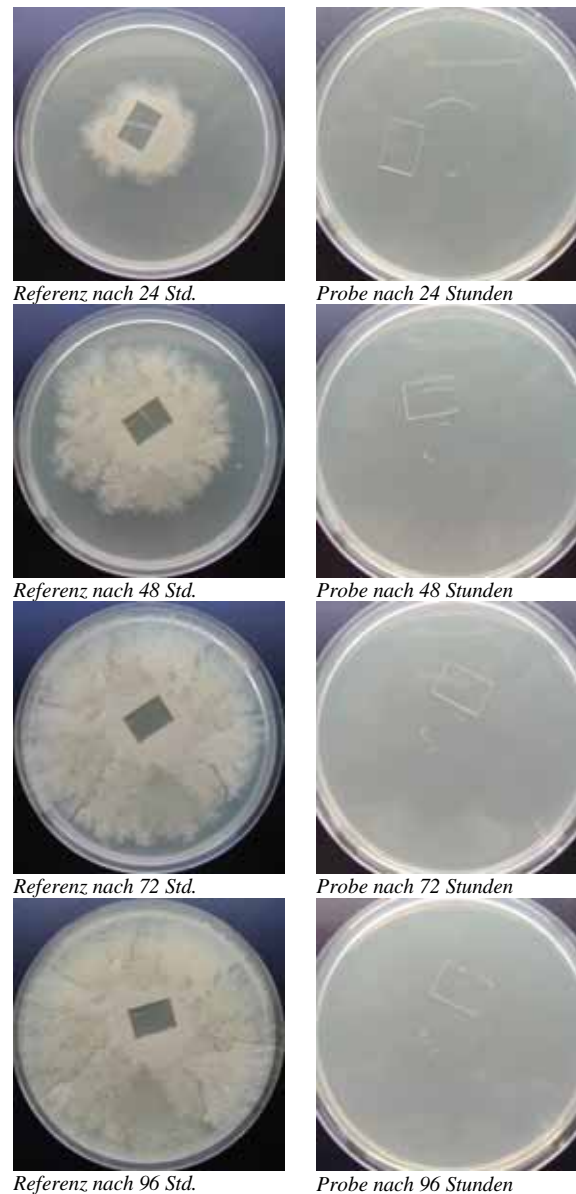
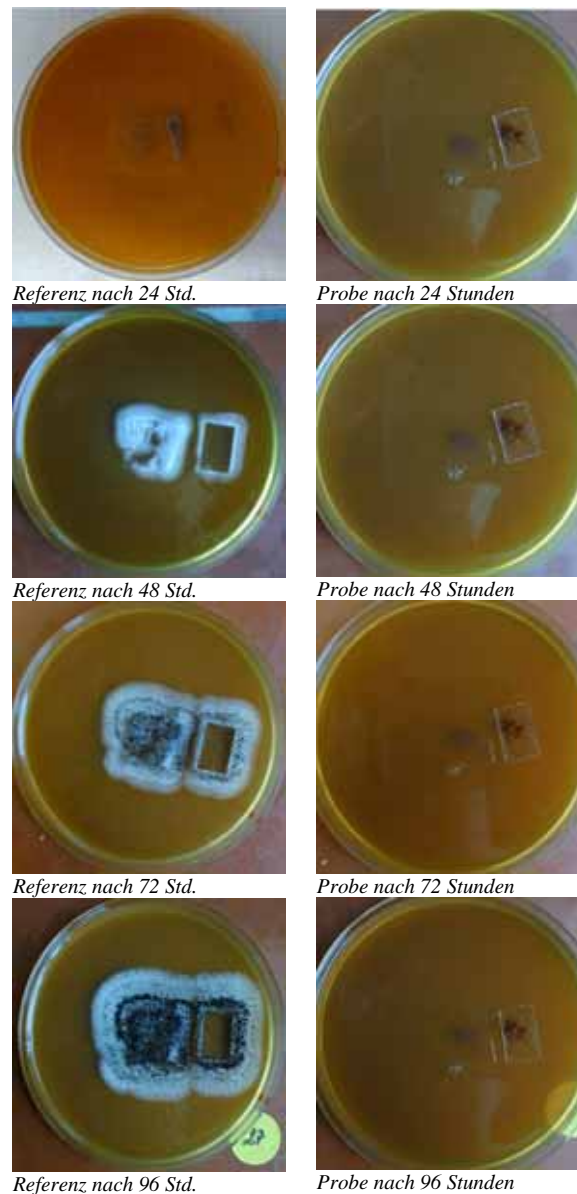


Abbildung 5.5: Wachstum von 10^6 unbehandelten *B.cereus*-Sporen gegenüber 10^6 Sporen, die einer Plasmasterilisation unter Atmosphärendruck in Helium und 1% Sauerstoff mit einem Substratbias von 900 Vpp ausgesetzt wurden.

durch einen Synergieeffekt zwischen allen drei Mechanismen zu profitieren, da die Sterilisation gegenüber dem direkten Plasma noch bedeutend effektiver ist.

Die Ergebnisse der MSE-Sterilisationsexperimente sind in *Abbildung 5.5*, *Abbildung 5.6* und *Abbildung 5.7* dargestellt. Dabei wurden zunächst die scheinbar resistentesten thermostabilen *B.cereus*-Sporen in Helium mit 1% Sauerstoff deaktiviert, die sich im Nachhinein als sehr einfach zu sterilisierende Sporen herausstellten. Dabei wurden die Sporen einer 4-minütigen



*Abbildung 5.6: Wachstum von 10^6 unbehandelten *A. niger*-Sporen gegenüber 10^6 Sporen, die einer Plasmasterilisation in Argon und 1% Sauerstoff bei 1000 mbar mit einem Substratbias von 900 Vpp ausgesetzt wurden.*

Plasmaexposition ausgesetzt. Als weitaus schwieriger zu sterilisieren, sollten sich die *A. niger* Sporen herausstellen. Die Sterilisation wurde in Argon mit 1% Sauerstoff durchgeführt und die Behandlungsdauer bis zur vollständigen Dekontamination betrug 5 Minuten. In *Abbildung 5.7*

ist ein vergleichendes Sterilisationsexperiment dargestellt, welches den Effekt der reinen UV-gestützten Sterilisation, ohne die Anwendung eines Substratbias gegenüber der vollständigen Plasmasterilisation mit einer Beschleunigung geladener reaktiver Spezies zum Substrat, darstellt. Dabei ist zu beobachten, dass unter sonst gleichen Bedingungen, die reine UV-Sterilisation nicht für eine vollständige Dekontamination ausgereicht hat. Die in den bisherigen Sterilisationsexperimenten verwendete Generatorleistung betrug immer 30 W. Daher wurde

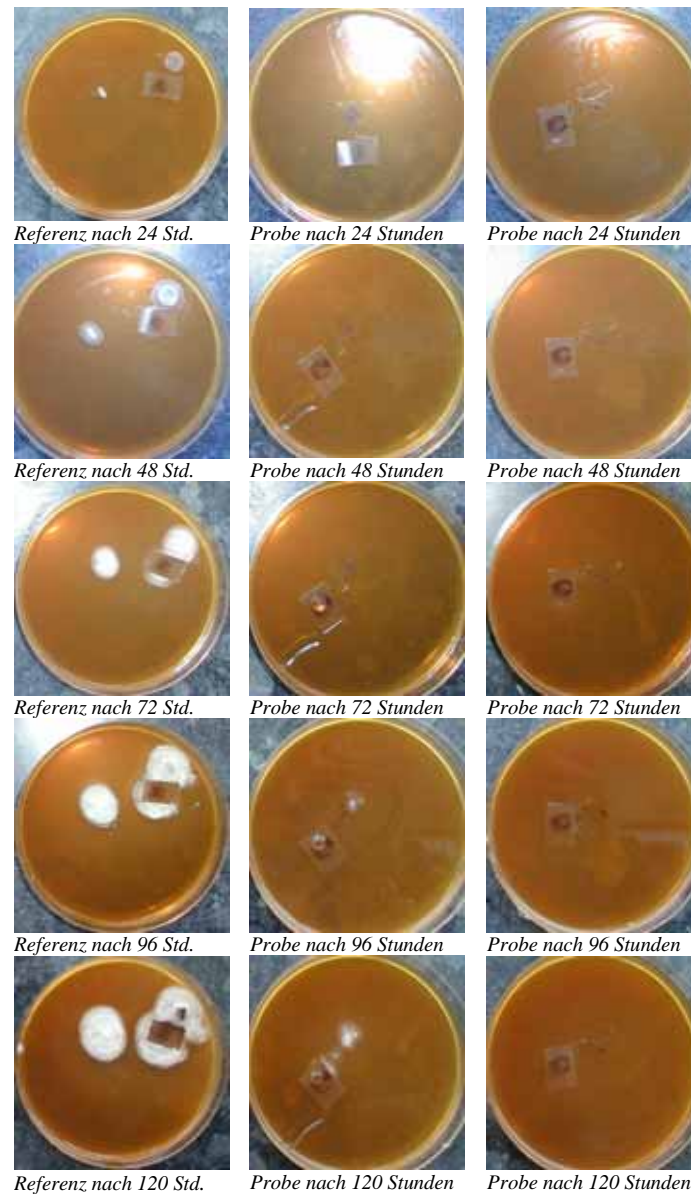


Abbildung 5.7: Wachstum von 10^6 unbehandelten *A.niger*-Sporen gegenüber 10^6 Sporen, die einer Plasmasterilisation unter Atmosphärendruck in Argon und 1% Sauerstoff ohne - und mit Verwendung eines Substratbias von 900 Vpp ausgesetzt wurden.

unter diesen Sterilisationsbedingungen die leistungsabhängige Erwärmung der MSE, wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, aufgenommen. Dabei zeichnete sich eine Erwärmung bis zu 160°C ab.

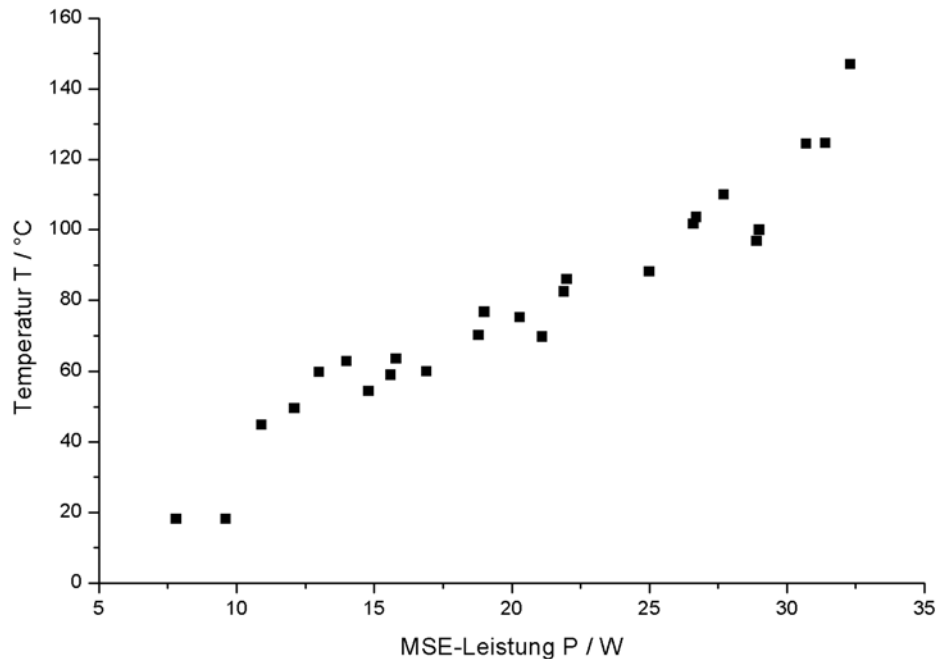


Abbildung 5.8: Leistungsabhängige Erwärmung der MSE in Argon bei 1000 mbar.

Zusammenfassend haben die Sterilisationsergebnisse gezeigt, dass es mit der MSE Plasmaquelle möglich ist, selbst resistente Referenzsporen zu deaktivieren. Die Generation extrem kurzwelliger UV-Strahlung für die Sterilisation über eine kleine Zeitskala und die Generation geladener bzw. neutraler reaktiver Spezies für die Sterilisation über einen langen Zeitraum hat ausgereicht, mehrere Lagen von Sporen innerhalb des einstelligen Minutenbereichs zu deaktivieren. Der Einsatz von 1% Sauerstoff hat sich dabei positiv auf das Sterilisationsexperiment ausgewirkt, da einerseits die Entladung in ihren Charakteristika nicht negativ beeinflusst wurde und andererseits reaktive Spezies in Form von Sauerstoffradikalen im Experiment sicherstellt werden konnten. Der Anteil der Wärmestrahlung zur Deaktivierung wird als gering eingeschätzt, da sich durch die Wärmekonvektion bei einem Substratabstand von mehreren Millimetern und einem Austausch des gesamten Reaktorvolumens von ca. 100 cm³ innerhalb einer Minute die Temperatur am Substrat nicht in den Bereich steigern sollte, die die Interpretation eines weiteren Sterilisationseffektes durch thermische Deaktivierung zulassen würde.

5.2. Beschichtung

SiO_2 kann durch direkte Oxidation von Silizium bei 850°C - 1100°C durch O_2 oder H_2O Gas aufwachsen. Ebenso kann es durch die CVD-Methode auf Substraten bei 600°C - 800°C durch den Gebrauch von SiH_4/O_2 - oder TEOS/O_2 -Mischungen abgeschieden werden. Es ist aber auch eine Beschichtung bei niedrigeren Temperaturen (100°C - 300°C) durch die PECVD-Methode (siehe Kapitel 1.1) mit den analogen Gasmischungen wie im Fall der CVD-Methode möglich. Dabei hat sich der Einsatz von TEOS (tetraethoxysilane) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, dessen Strukturformel in *Abbildung 5.9* zu sehen ist, bewährt.

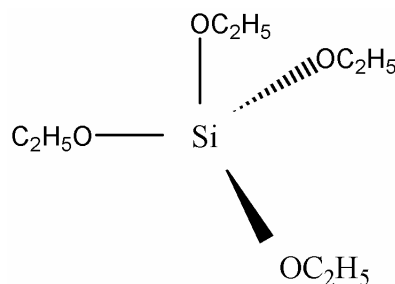


Abbildung 5.9: Strukturformel von Tetraethoxysilan.

Im Gegensatz zu SiH_4 , welches bei Raumtemperatur ein explosives Gas ist, ist TEOS eine relativ inerte Flüssigkeit. Gase wie Ar und N_2 werden oft als Trägergase dafür verwendet. Aus TEOS gehen vermutlich folgende Spaltprodukte als stabile Precursor hervor. Diese werden durch Elektroneneinschlag gebildet.⁷⁸

Tabelle 5.1: Dissoziationsenergien der Fragmentierungsreaktionen von TEOS.

Produkte	Energie (eV)
$\text{SiOCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + \text{CH}_3$	3.6
$\text{SiO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + \text{C}_2\text{H}_5$	4.0
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	5.2

Diese Precursor adsorbieren auf der Substratoberfläche und gehen weitere Fragmentierungsreaktionen mit dort ebenfalls adsorbierten O-Atomen ein und oxidieren den Kohlenstoff und Wasserstoff. Dieser Oxidationsprozess auf der Oberfläche ist vermutlich der Geschwindigkeit bestimmende Schritt. Ebenso ist eine signifikante Richtungsbindung im Beschichtungs-

prozess zu erwarten, die durch Ionenbombardement die Abscheiderate in vertikaler Richtung unterstützt.

Das Rasterelektronenmikroskop ermöglicht die Untersuchung sehr kleiner Strukturen zur Überprüfung von Schichtstrukturen, die Auskunft über den Wachstumsmechanismus geben können. Die zu untersuchende Probe muss allerdings leitfähig und vakuumtauglich sein. Ist dies nicht der Fall wird sie getrocknet und in einem Sputterprozess (siehe Kapitel 3.1) mit einer dünnen Goldschicht versehen.

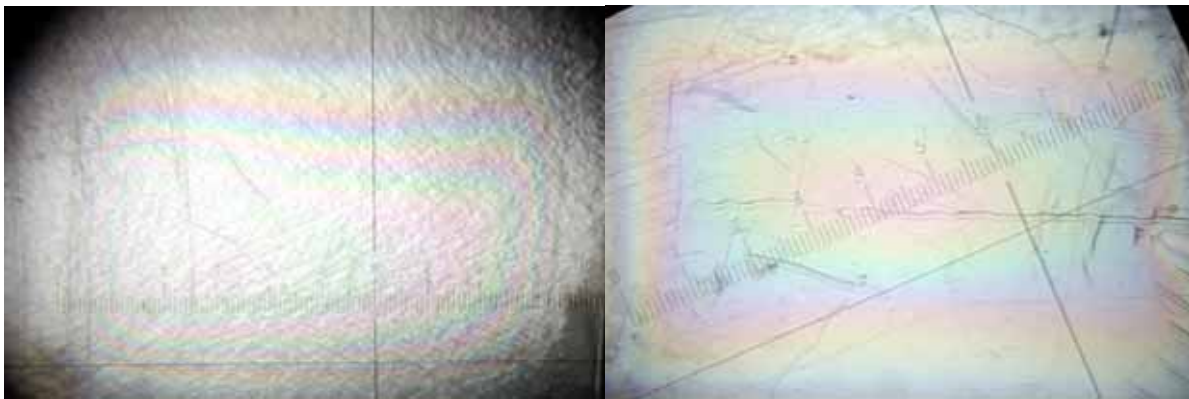


Abbildung 5.10: Optische Schichtbilder auf PS durch N_2 - bzw. Ar-Entladungen bei 300 mbar bzw. 100 mbar abgeschieden.

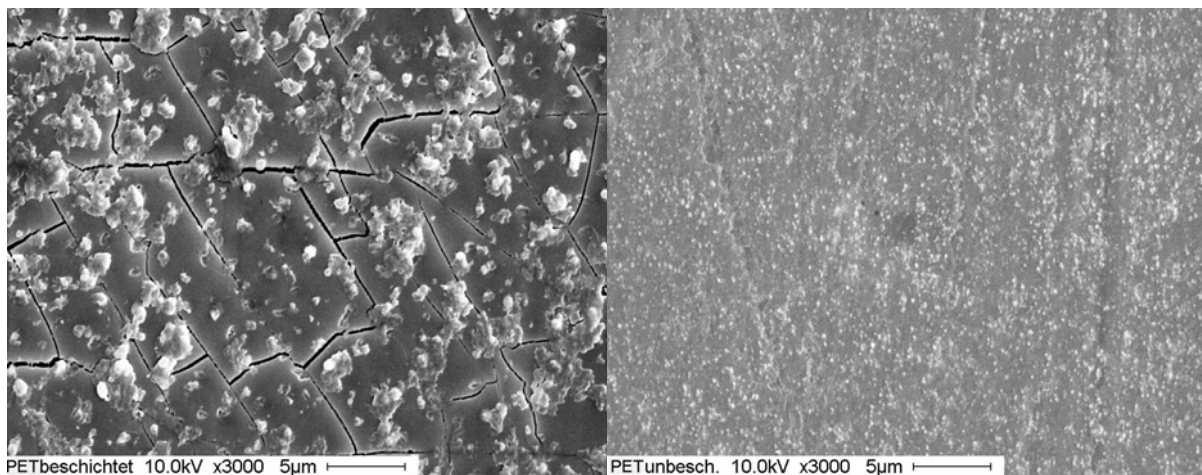


Abbildung 5.11: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM) eines beschichteten und unbeschichteten PET-Substrates.

Dann bringt man die Probe in die Apparatur ein und evakuiert. Die Untersuchung erfolgt mithilfe eines Elektronenstrahls. Dieser wird erzeugt, indem Elektronen aus einem Draht thermisch emittiert (Glühkathode) und mit einer Lochanode beschleunigt werden. Der

Elektronenstrahl wird mithilfe von elektromagnetischen Linsen, den so genannten Kondensoren fokussiert und durch Ablenkspulen zeilenweise über das zu untersuchende Objekt gefahren. Aus der Oberfläche der Probe werden durch den Elektronenbeschuss Sekundärelektronen herausgelöst, die mit einem Detektor aufgenommen und verstärkt werden. Dieser errechnet aus dem ortsabhängigen Sekundärelektronenstrom ein Oberflächenprofil der Probe wie in *Abbildung 5.11* dargestellt. Neben dem in *Abbildung 5.10* dargestellten Lichtbild, das durch ein Lichtmikroskop vergrößert aufgenommen wurde, liefert die Aufnahme des Rasterelektronenmikroskops noch deutlichere Strukturen der erzielten Beschichtung. Die Aufnahme des beschichteten PET-Substrates zeigt eine flächig vernetzte Schicht mit kleinen amorphen Partikeln. Diese amorphen Keime bilden wahrscheinlich die Basis für das im weiteren Beschichtungsverlauf auftretende vertikale Wachstum, welches zu der pulvrigen Deckschicht führte. Mit diesen Aufnahmen konnte bisher allerdings nicht eindeutig auf die vermutete SiO_x -Schicht geschlossen werden, weshalb eine weitere Untersuchung der abgeschiedenen Schichten mithilfe eines IR-Spektrometers durchgeführt wurden. Die Infrarotspektroskopie dient zur Identifizierung funktioneller Gruppen. Durch Absorption eines Infrarotquants werden höhere Schwingungszustände des Moleküls beziehungsweise der funktionellen Gruppen angeregt. Die Wellenzahl der anregenden Strahlung ist für die Art der Bindung charakteristisch. So wird die Infrarotspektroskopie dazu genutzt, die chemische Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten zu untersuchen. Dabei liegt das besondere Augenmerk auf der charakteristischen Anregung der Si-O-Si-Streckschwingung bei ca. 1150 Wellenzahlen.



Abbildung 5.12: Schema einer Grazing Angle Reflectance (GAR) Unit zur Aufnahme von IR-Spektren abgeschiedener Schichten auf Substraten.

Bei der Untersuchung von dünnen Schichten tritt oft das Problem auf, dass die Absorption durch das Substrat die Absorption der zu untersuchenden Schicht um mehrere Größenordnungen übertrifft. Daher wird zur Probenaufnahme eine so genannte GAR-Einheit (Grazing Angle Reflectance), wie in *Abbildung 5.12* dargestellt, verwendet. Diese basiert auf dem Umstand, dass beim Übergang von einem optisch dichten in ein optisch dünneres Medium ab

einem gewissen Einfallswinkel die gesamte eingestrahlte Intensität an der Grenzfläche reflektiert wird.

Bei der gewählten Beschichtungsdauer von 5 Minuten (siehe *Tabelle 3.2*) war in jedem Fall durch Lichtbrechungserscheinungen die Abscheidung einer haftenden Schichten erkennbar (siehe *Abbildung 5.10*). Diese Beobachtung lässt schon grob darauf schließen, dass die Schichtdicken im Randbereich in einer Größenordnung von ca. 200 nm - 400 nm liegen, da für destruktive Interferenz an dünnen Schichten gilt: $\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \varphi$. Das Auftreten der pulverförmigen Schicht lässt sich durch den Wachstumsprozess erklären. Ein bewährtes Modell zur Beschreibung des Dünnschichtwachstums ist das so genannte Kapillaritätsmodell. Die zugrunde liegenden Vorstellungen dieses Modells sind zur Interpretation der Beschichtungsergebnisse nützlich. Das Kapillaritätsmodell unterteilt den Wachstumsprozess in vier Phasen:

1. Bildung von ersten Keimen (Nukleation)
2. Keimwachstum und Koeleszenz
3. Ausbildung von Kanälen zwischen zusammenwachsenden Inseln
4. Bildung eines geschlossenen Films

Beim Keimwachstum werden drei verschiedene Wachstumsmoden unterschieden:

- a.) Ausbildung eines vollständigen Monolayers, gefolgt von schichtweisem Wachstum (Frank-v.d.-Merve-Mode).
- b.) Inselwachstum durch Anlagerung an bestehende Keime, bis hin zum Turmwachstum (Vollmer-Weber-Mode).
- c.) Zuerst eine dünne geschlossene Schicht, in der Regel wenige Atomlagen, dann Übergang zum Insel- bzw. Turmwachstum (Stranski-Kastranov-Mode).

Bei den in *Abbildung 5.11* gezeigten Schichten scheint das Wachstum nach dem Stranski-Kastranov-Mode stattgefunden zu haben. Der Übergang zum Inselwachstum entspricht gleichzeitig dem Übergang von einer haftenden- zu einer pulverförmigen Schicht. Welche der Wachstumsmoden zum Tragen kommt, liegt an einer Vielzahl von Parametern. Grundannahme ist immer das Streben nach Energieminimum durch Oberflächenverringerung. Dabei tritt ein kritischer Keimradius auf, ab dem ein weiteres Keimwachstum zu einer Energieerhöhung

führen würde. Dieser kritische Keimradius hängt unter anderem vom Oberflächenenergieprofil des Substrates, dem Atomvolumen des Deposites und der Substrattemperatur ab.

Die folgenden Spektren wurden mithilfe der in *Abbildung 5.12* gezeigten GAR-Einheit (Grazing Angle Reflectance) bei streifendem Einfall aufgenommen. Diese basiert auf der bereits oben erwähnten Totalreflektion. Die Strahlung wird an der Grenzschicht zwischen Schicht und Substrat reflektiert. Dadurch erhält man Absorptionsspektren der dünnen Schicht. Es ist davon auszugehen, dass abhängig von dem Verhältnis der Brechungsindices von Schicht und Substrat ein mehr oder minder großer Anteil des Substrates mit vermessen wurde. Um diesen Fehler zu umgehen, wurde je ein Absorptionsspektrum des beschichteten- und des unbeschichteten Substrates aufgenommen und aus beiden durch Division ein Transmissionspektrum der Schicht berechnet. Da der Messfehler durch dieses Verfahren zwar verringert aber nicht aufgehoben werden kann, ist es nicht möglich, Spektren verschiedener Substrate qualitativ zu vergleichen.

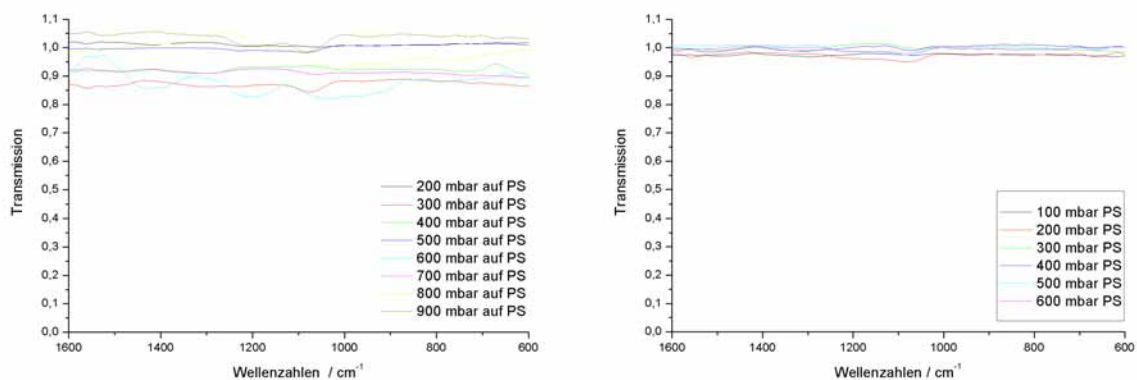


Abbildung 5.13: FT-IR-Negativegebnis der Beschichtung auf PS mit SiO_x in einer He/Sauerstoff/TEOS (li.) - bzw. einer Ne/Sauerstoff/TEOS-Entladung (re.) anhand der charakteristischen Si-O-Si-Resonanzschwingung bei 1150 cm^{-1}

Das Hauptaugenmerk der Spektrenanalyse liegt darauf, die Existenz einer Quarzschicht nachzuweisen. Quarz zeigt eine charakteristische Bande für die Si-O-Si-Streckschwingung bei 1150 cm^{-1} . Für den Fall, dass die Schicht aus nicht vollständig fragmentierten Precursormolekülen aufgebaut wird, sind weitere Banden zu erwarten. Denkbar wäre z. B. eine Si-O-Ethyl Bindung. Die C-O Streckschwingung läge ebenfalls bei ca. 1100 cm^{-1} . In diesem Fall müssten allerdings C-H Streckschwingungen bei ca. 3000 cm^{-1} , C-H Deformationsschwingungen bei 1480 cm^{-1} - 1350 cm^{-1} sowie die C-C Gerüstschwingung unterhalb von

1000 cm^{-1} erkennbar sein. Betrachten wir zunächst die Beschichtungsexperimente in Helium und Neon. Bei diesen Experimenten war nach dem Abwischen der Deckschicht mit bloßem Auge keinerlei haftende Schicht erkennbar. Da dieses aber auch durch eine deutlich

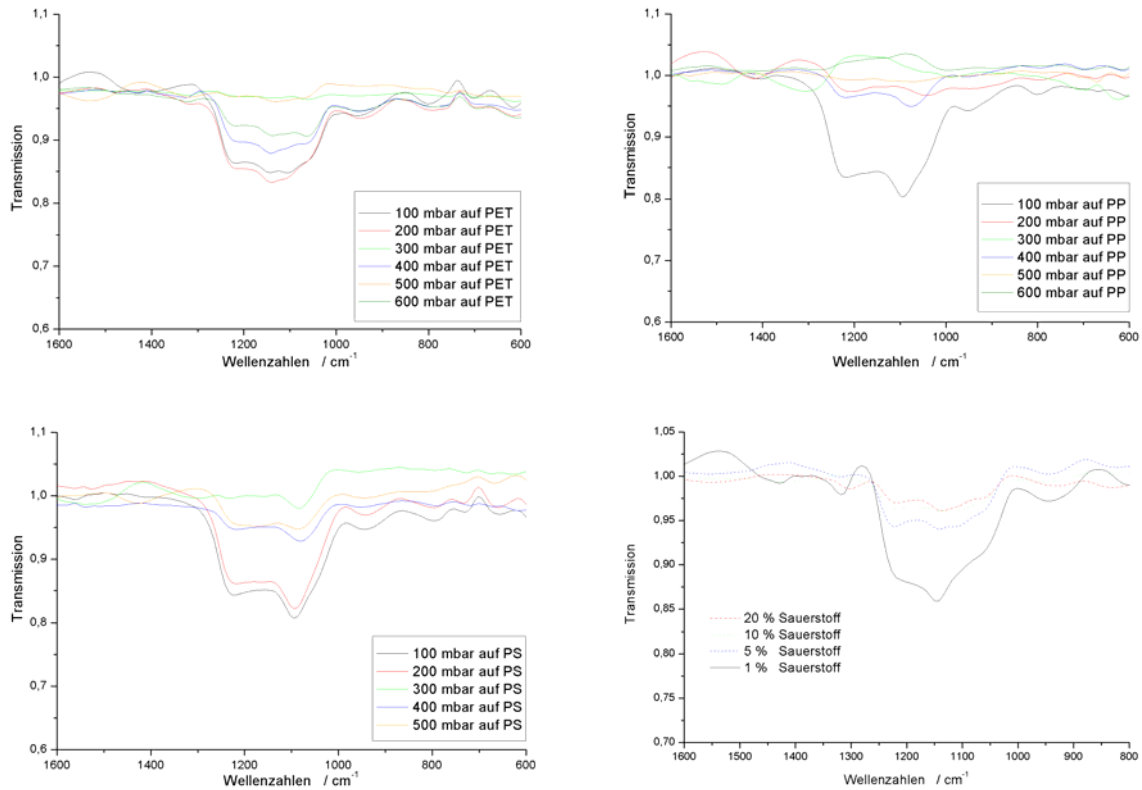


Abbildung 5.14: Druck- und substratspezifische Abscheidung von SiO_x in einer Argon/Sauerstoff/TEOS Entladung anhand der charakteristischen Si-O-Si-Resonanzschwingung bei 1100 cm^{-1} .

abweichende Schichtdicke begründet werden könnte, wurden auch von diesen Proben IR-Spektren vermessen. *Abbildung 5.13* zeigt exemplarisch die Beschichtungsergebnisse für beide Gase auf Polystyrol über den gesamten Druckbereich. Da sich das Ergebnis auf PET und PP nicht nennenswert unterschieden hat, wird auf die Abbildung weiterer Spektren verzichtet. Sämtliche Spektren zeigen zwar eine leichte Welligkeit bei der interessierenden Wellenzahl, die Absorption ist allerdings viel zu schwach, um auf eine nennenswerte Schicht zu schließen. Die Höhe der Absorption liegt im Bereich des Messfehlers.

Die *Abbildung 5.14* und *Abbildung 5.15* zeigen Spektren, die aus Argon oder Stickstoff abgeschieden wurden. Man erkennt deutlich die Absorption bei 1150 cm^{-1} . Diese belegt das Vorhandensein einer SiO_x -Schicht. Weder C-H, noch C-C Schwingungen sind erkennbar. Es

kann davon ausgegangen werden, dass TEOS vollständig fragmentiert wurde. Weiterhin fällt auf, dass das Beschichtungsergebnis für Stickstoff noch besser ausfällt als für Argon.

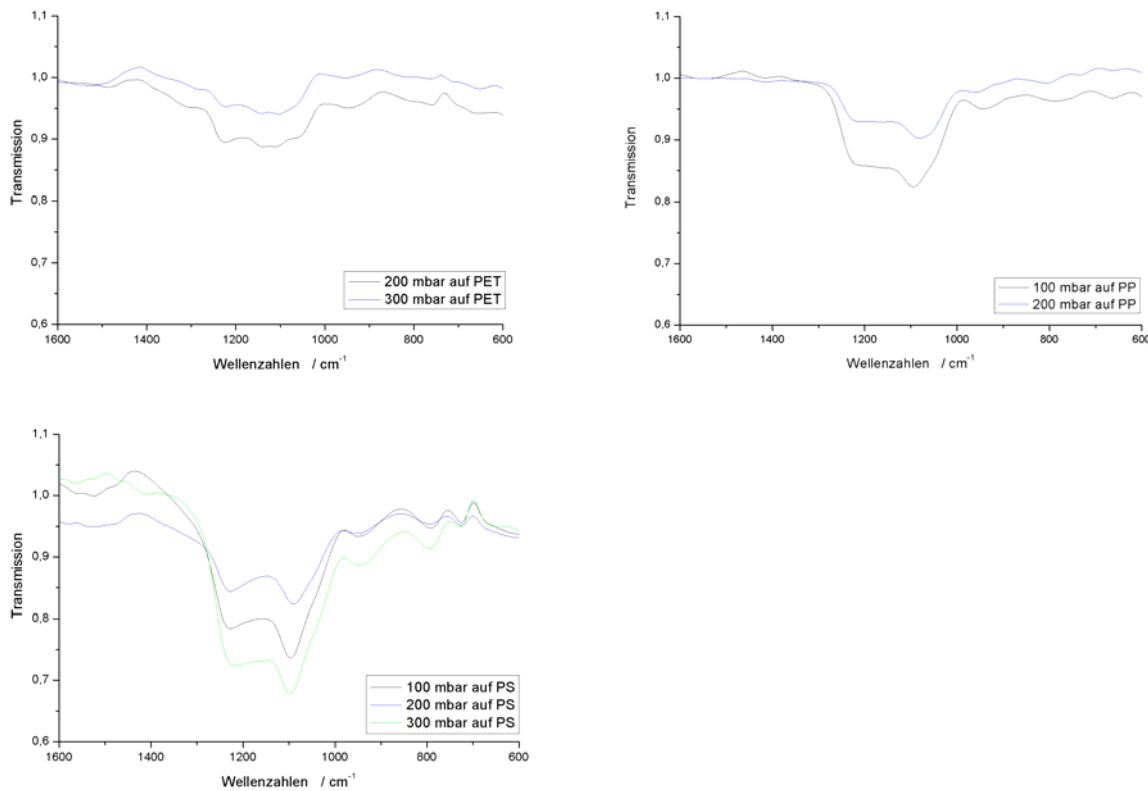


Abbildung 5.15: Druck- und substratspezifische Abscheidung von SiO_x in einer N_2 /Sauerstoff/TEOS Entladung anhand der charakteristischen Si-O-Si-Resonanzschwingung bei 1100 cm^{-1} .

Wie eingangs erwähnt ist eine quantitative Aussage, etwa durch das in Beziehung setzen von Schichtdicke und Absorption aufgrund der Unzulänglichkeiten des Messverfahrens nicht möglich, allerdings lässt sich feststellen, dass im Allgemeinen die Ergebnisse auf Polypropylen qualitativ deutlich schlechter ausfielen, als die auf PS und PET.

Außerdem wurde die optimale Sauerstoffbeimischung im Beschichtungsexperiment bei Atmosphärendruck in Argon sowohl anhand der IR-Spektren als auch durch eine massenspektrometrische Analyse im MID-Modus untersucht.

Dabei wurde zum einen anhand der IR-Spektren in *Abbildung 5.14* die optimale Beimischung von 1% Sauerstoff, wie sie auch bei den vorherigen Experimenten durchgeführt wurde, bestätigt, und zum anderen wurden die vom Zuschalten des Plasmas abhängigen Massen 2.31 u und 44.09 u gegenüber einer Vielzahl vom Plasma unabhängiger Massen detektiert. Die

Bildung dieser Spezies zeigte außerdem bei einer Beimischung von 1 % O_2 die höchste Bildungsrate (siehe *Abbildung 5.16*). Die in *Tabelle 5.2* gezeigten Fragmente können den detektierten Massen zugeordnet werden und geben Auskunft darüber, dass das Muttermolekül TEOS durch Abspaltung der Ethoxygruppen vollständig fragmentiert werden konnte.

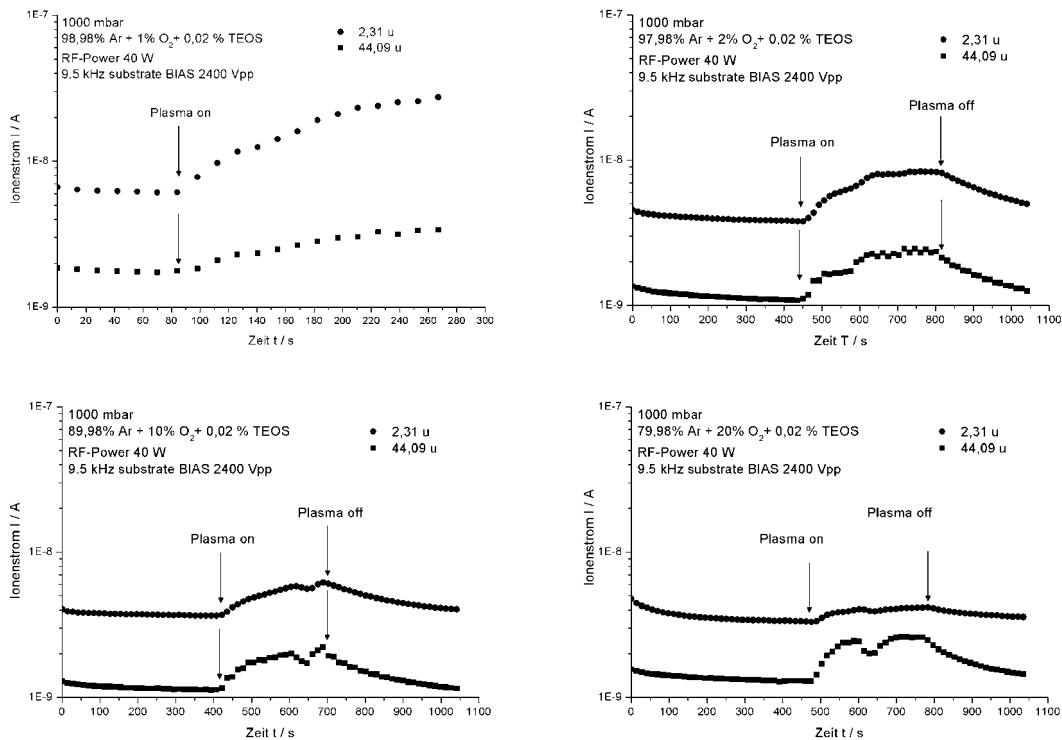


Abbildung 5.16: Ergebnisse der massenspektrometrischen Onlineproduktanalyse bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken. Die angegebenen Massen wiesen als einzige Spezies eine plasmagestützte Aufbaureaktion auf.

Außerdem könnte man postulieren, dass das in der Interpretation ebenso mögliche SiO^+ -Fragment in Form eines $SiO\cdot$ Radikals als Precursor der Schichtbildung fungiert, das in der Gasphase nachgewiesen werden konnte. Abschließend wurden in der Analyse der Beschichtungsexperimente die Profilometrie angewandt. Sie ist ein bewährtes Verfahren zur

Tabelle 5.2: Zugeordnete Fragmente und Muttermoleküle der im Beschichtungsexperiment detektierten und durch die Plasmaeinwirkung aufgebauten Spezies.

Massenzahl (m/e)	Fragmente	mögliches Muttermoleküle
2	H_2^+	H_2 , TEOS
44	$C_3H_8^+$ CO_2^+ $C_2H_4O^+$ N_2O^+ SiO^+	C_3H_8 CO_2 C_2H_5OH , TEOS N_2O TEOS

Untersuchung von Oberflächenstrukturen (RMS-Rauheit) oder zur Bestimmung der Schichtdicke dünner Schichten. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde mit Flußsäure (HF) eine Kerbe in die SiO_x -Schicht geätzt (siehe *Abbildung 5.17*) und anschließend mit einer sehr feinen Messspitze abgetastet. Die erreichbare Auflösung liegt bei ca. 1 nm in allen drei Dimensionen. Ein wesentlicher Vorteil der Profilometrie gegenüber alternativen Verfahren wie zum Beispiel REM liegt in der klaren Unterscheidung von Substrat und Schicht. Es wird selektiv nur die SiO_x -Schicht angegriffen. Bei einer REM Aufnahme wäre die Unterscheidung von Substrat und Schicht schwierig, und außerdem die zu untersuchende Fläche limitiert, womit keine Aussagen über die mittlere Rauheit oder räumliche Dickenunterschiede der Schicht möglich

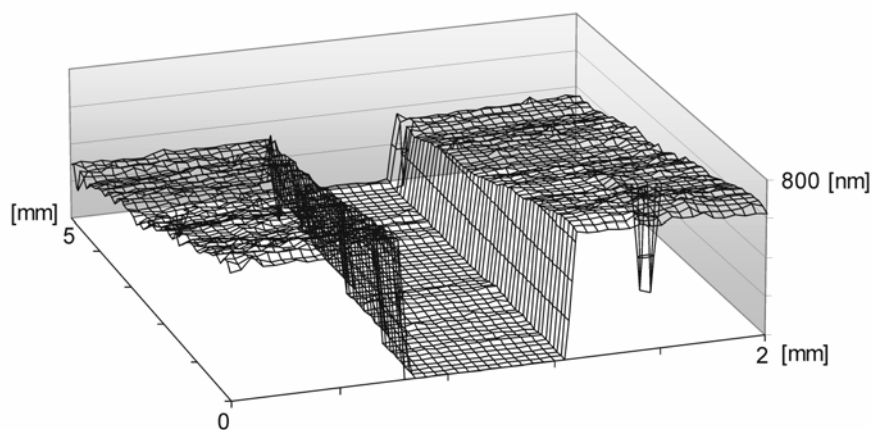


Abbildung 5.17: Ergebnis eines 3-D Scans eines Profilmeters (Tencor P10) in einem geätzten Graben der SiO_x -Schicht.

wären. Die Schichtdicken und die relative Rauheit einer SiO_x -Schicht auf Silizium, in Argon bei 100 mbar abgeschieden, wurden bestimmt. Es ergab sich im untersuchten Ausschnitt eine Schichtdicke von 350 nm - 700 nm bei einer RMS-Rauheit von 14.09 nm, die 4% der Schichtdicke entspricht. Die profilometrisch bestimmte Schichtdicke wurde zusammen mit dem Literaturwert des Brechungsindex für Quarz ($n_D = 1.460$) als Abschätzung für die Parameteranpassung der ellipsometrischen Messung verwendet. Diese ergab einen sehr zufrieden stellenden Brechungsindex von 1.476. Die Ellipsometrie ist ein bewährtes Verfahren zur Untersuchung verschiedener optischer Parameter einer Schicht sowie zur Bestimmung der Schichtdicke. Es handelt sich hierbei um ein berührungsloses Verfahren, wobei man aus der Änderung der Polarisations-eigenschaften eines an einer Schicht reflektierten Lichtstrahls zahlreiche Parameter erhalten kann.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die MSE Plasmaquelle wurde anhand der Strom-Spannungcharakteristika und der Interpretation der Emissionscharakteristika als eine nach dem DC-Townsend Mechanismus zündende Plasmaquelle charakterisiert. Des Weiteren konnte eine eindeutige Einteilung der Plasmaquelle, im Glimmentladungsbereich zu brennen, anhand der Debyelänge λ_D und der Elektronendichte n_e vorgenommen werden. Außerdem konnten Elektronentemperaturen für Helium und Argon abgeschätzt werden, die die Ergebnisse der Beschichtungsanwendung stützen. Die Beschichtungsexperimente in Helium konnten anhand der Aktivierungsenergien, die für die Initiierung eines Beschichtungsprozesses nötig sind, nicht zufrieden stellend durchgeführt werden, wohingegen die Aktivierungsenergien in Argon neben der signifikanten Erwärmung der MSE bedeutend bessere Aufbaureaktionen katalysierten. Damit wurden bereits veröffentlichte Ergebnisse bestätigt und erweitert.^{73,74}

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten LIF-Experimente demonstrieren eindrucksvoll das Potential der verwendeten Messmethode, die Beschichtungsexperimente zu optimieren. Der zur Realisierung des Experimentes konzipierte und realisierte Versuchsstand ist der Auftakt zur Analyse des N_2/H_2 -Systems, welches zur Abscheidung von funktionellen Gruppen auf Polymeroberflächen, der so genannten Plasmaaminierung, genutzt werden soll. Es gilt zwar als gesichert, dass Polyethylenoberflächen, die bei Atmosphärendruck einer Koronaentladung in Stickstoff ausgesetzt worden waren, chemisch gebundenen, mittels XPS nachweisbaren Stickstoff enthalten und im Gegensatz zu unbehandelten Polyethylenproben acidische, organische Farbstoffe adsorbieren, den Stickstoff also offenbar in Form von basischen Aminogruppen aufweisen⁷⁹, wissenschaftliche Untersuchungen zu der wichtigen Frage, welche funktionellen Gruppen durch Stickstoff- oder Ammoniakplasmen auf einer Polymeroberfläche erzeugt werden und welche die entscheidende reaktive Spezies sind, liegen für Atmosphärendruckentladungen bisher aber nicht vor. Die Realisierung der Plasmaanalyse mittels zustandsselektiver LIF dient dazu, Stoffkonzentrationen sowie deren örtliche und zeitliche Variation (vierdimensional) in der Gasphase bei Atmosphärendruck zu bestimmen.

Anhand der gelungenen Sterilisationsexperimente und der Betrachtung der Termschemata in Kapitel 4.1.2 konnte der dominierende Effekt der UV-Strahlung als Sterilisationsagens gezeigt werden. Zwar reichte UV-Strahlung allein nicht aus, im Vergleich zu den übrigen Experimenten vollständig zu sterilisieren. Jedoch kann dieser Effekt dadurch erklärt werden,

dass die Eindringtiefe von UV-Strahlung in biologischen Proben sehr gering ist und bei mehreren Lagen von Sporen, von denen bei einer Sporendichte von $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ - $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (siehe Kapitel 3.4) durchaus gesprochen werden kann, nicht effizient sterilisiert werden kann. Eine Alternative könnte sich durch das Einbringen langlebiger Radikale als Produkt aus der Fragmentierung von SF_6 ergeben. Radikale dieses Muttermoleküls können durch die Multilayer-Strukturen diffundieren und die Zellmembranen und -wände chemisch attackieren.⁸⁰ Allerdings wären Optimierungsexperimente der Beimischungskonzentration notwendig, um sicherzustellen, dass die Substratstruktur nicht ebenso attackiert wird wie die darauf befindlichen Sporen. Allgemein hat sich die MSE-Plasmaquelle als gut geeignet für die Anwendung der Sterilisation von Referenzsporen herausgestellt, obwohl die Entladung bei Atmosphärendruck bisher wegen der vorgegebenen Anregungsfrequenz von 13.56 MHz nur in den Gasen Helium und Argon betrieben werden konnte. Die Optimierung der Entladung und eine Ausweitung auf Schutzgasatmosphäre (1000 mbar, N_2) konnte durch die Anhebung der Anregungsfrequenz auf 55.00 MHz schon erreicht werden. Mit einer simultanen Verringerung des Elektrodenabstandes und einer weiteren Anhebung der Anregungsfrequenz auf bis zu 100 MHz ist zu erwarten, dass sich die Plasmaquelle als Anwendung in Umgebungsluft etablieren wird. Damit würde sich, wie in Kapitel 1.1 erwähnt, ein regelrechter Innovationschub im Bereich der Plasmaentkeimung ergeben. In Verbindung mit der ebenso bewiesenen Möglichkeit mit dieser Plasmaquelle diffusionshemmender Schichten, wie SiO_x , abzuscheiden, setzen sich zwei Schlüsselmechanismen zusammen, die in der Lebensmittelverpackungsindustrie von großem Interesse sein könnten. Die Konservierung von Lebensmitteln innerhalb einer Verpackung ist abhängig von einer sterilen Verpackung und der Qualität der Verpackung. Während man Softdrinks problemlos in Behältern mit einer geringen Gasdiffusionsbarriere ausstatten kann, so ist die Aufbewahrung von sensiblen Flüssigkeiten, wie zum Beispiel Bier oder Mineralwasser nur mit einer verbesserten Gasdiffusionsbarriere möglich, die Sauerstoff davon abhält hineinzudiffundieren und Kohlendioxid davon abhält hinauszudiffundieren. Die detaillierte Diskussion der Beschichtungsexperimente findet daher in der Zusammenfassung eine umfangreiche Erwähnung.

Die durchgeführten Beschichtungsexperimente zeigten bei ansonsten gleichen Bedingungen vergleichbar gute Ergebnisse auf PS- und PET – Substraten. Die Ergebnisse auf dem PP – Substrat belegen deutlich, dass dies weniger geeignet ist. Die abschließend durchgeführten Beschichtungsversuche auf Siliziumwafern waren mit denen auf PS und PET vergleichbar.

Zwei Ansätze können diese Beobachtungen erklären.

- a) An der Schichtbildung sind neben den Kunststoffmolekülen Fragmente des Precursorgases beteiligt. Dabei handelt es sich um Ionen oder Radikale. Nimmt man als entscheidenden Prozess bei der Schichtbildung Radikalreaktionen an, so bietet sich ein Vergleich mit dem aus der organischen Chemie bekannten Mechanismus der radikalischen Substitution an. Bei diesem Mechanismus wird das betrachtete Molekül von einem Radikal angegriffen und eine Bindung (in der Regel C-H) homolytisch gespalten. In einem weiteren Schritt reagiert dieses neu gebildete Radikal mit einem weiteren Molekül zur gewünschten Verbindung. Diese Reaktion läuft umso besser, je stärker das im ersten Schritt gebildete Radikal stabilisiert wird. Da Radikale Elektronenmangelverbindungen sind, wirken Substituenten mit +I- und besonders solche mit +M-Effekt stabilisierend. Geht man davon aus, dass ionische Spezies den Hauptbeitrag zur Schichtbildung leisten, ist davon auszugehen, dass Kunststoffe deren Monomere ein permanentes Dipolmoment aufweisen besser mit den schichtbildenden Fragmenten interagieren können.
- b) Neben den oben genannten Faktoren, die die Kinetik der schichtbildenden Reaktion betreffen, sollten auch solche diskutiert werden, die die thermodynamische Stabilität betreffen. In erster Linie dürfte die Stärke der Bindungen zwischen Schicht (Si) und Substrat entscheidend sein. Stabile Bindungen sind vor allem zwischen Silizium und Sauerstoff, sowie zwischen zwei Siliziumatomen zu erwarten. Si-C Bindungen sind deutlich schwächer.
- c) Betrachtet man nun die verwendeten Kunststoffe,

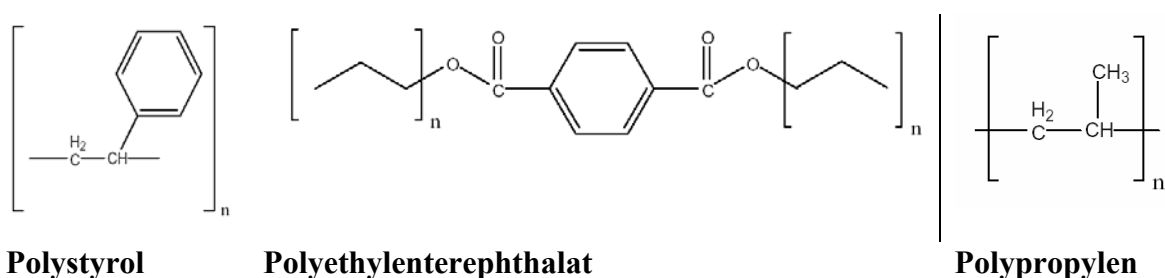


Abbildung 6.1: Struktur der untersuchten Kunststoffe

so sind die oben diskutierten Effekte leicht nachvollziehbar. Polystyrol besitzt durch den Phenylring ein geringes permanentes Dipolmoment, dieses begünstigt Wechselwirkungen mit

ionischen Fragmenten. Viel wichtiger dürfte jedoch der +M-Effekt des Benzylrestes sein, durch den radikalische Zwischenprodukte stark stabilisiert werden. Allerdings sind nur Si-C Bindungen zwischen Schicht und Substrat möglich. Beim PET übt die Esterfunktion einen –M-Effekt auf die C-H Bindungen aus. Daher sind mögliche radikalische Zwischenprodukte stark destabilisiert. Also müssen andere Faktoren für die guten Beschichtungsergebnisse verantwortlich sein. Diese dürften zum einen in dem starken permanenten Dipolmoment der C=O Bindung, zum anderen in der Möglichkeit zur Ausbildung äußerst stabiler Si-O-Bindungen zu suchen sein. Polypropylen verfügt schließlich über kein relevantes Dipolmoment. Der radikalische Reaktionsweg wird durch +I-Effekt der langen $[\text{CH}_2]_n$ – Kette leicht stabilisiert. Wie beim PS, sind allerdings nur Si-C Bindungen möglich. Die guten Ergebnisse auf Silizium schließlich sind nur durch die Ausbildung stabiler Si-Si Bindungen erklärbar, da keine elektrischen Effekte auftreten können. Die Kombination beider Erklärungsansätze (a & b) erklärt die Resultate zufrieden stellend. Um die nachteiligen Eigenschaften des Polypropylens auszugleichen, wird es bei industrieller Verwendung oft einer so genannten Corona-Behandlung unterzogen. Durch den heftigen Ionenbeschuss wird die Oberfläche polarisiert und kann danach leichter beschichtet werden. Da die MSE auch eine gute Ionenquelle darstellt, wäre es sinnvoll PP-Substrate vor der eigentlichen Beschichtung für einige Minuten dem Einfluss des gezündeten Plasmas auszusetzen. Dazu sollte reines Puffergas verwendet werden, da ansonsten die ersten Atomschichten der nicht haftenden SiO_x -Schicht gleichsam als Ionenfänger wirksam werden könnten.

Die durchgeführten Messungen belegen außerdem eindeutig eine Abhängigkeit des Beschichtungsergebnisses vom verwendeten Puffergas. Es gibt einen direkten Zusammenhang zwischen der Komplexität der Elektronenstruktur des verwendeten Gases und dem Beschichtungserfolg. In Argon und Stickstoff wurden haftende Schichten erhalten. Verwendete man Helium oder Neon als Puffergas entstand ausschließlich die eingangs erwähnte pulvrige Schicht. Diese ließ sich mit Ethanol vollständig entfernen. Argon als das schwerste der verwendeten Edelgase verfügt über eine Vielzahl von Anregungskanälen. Insbesondere treten dabei auch metastabile Zustände auf. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass es innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustandes zu einem Stoß mit einem TEOS-Molekül kommt. Generell lässt sich sagen, dass eine größere Zahl zur Verfügung stehender Anregungskanäle zu einer erhöhten Dichte angeregter Teilchen und damit zu einer effektiveren Fragmentierung des Precursors führt. Ein weiteres wichtiges Kriterium ist die Elektronen-

ausbeute, das heißt wie viele der Stöße zwischen beschleunigten Elektronen und Gasteilchen wirklich zu einer Anregung führen. Ein wichtiger Wert zur Abschätzung dieser Ausbeute ist die Ionisierungsenergie, auch die Energie für den niedrigsten Übergang ist von Interesse. Dieser sinkt von **24,59 eV** beim Helium, über **21,56 eV** (Ne), bis auf **15,75 eV** (Ar) bzw. **15,58 eV** (N₂). Es ist leicht einsehbar, dass der Anteil von Stößen die zur Ionisierung führen umso größer ist, je weniger Energie dafür aufgewendet werden muss. Somit ergibt sich bereits mit dieser sehr groben Abschätzung eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Zur Erklärung der sehr guten Beschichtungsergebnisse in Stickstoff kann weiterhin noch die Tatsache herangezogen werden, dass N₂ als zweiatomiges Molekül zusätzlich zur elektrischen Anregung noch eine Anregung in diverse Schwingungs- und Rotationsniveaus erfahren kann. Dieselben Faktoren, die dazu führen, dass das Plasma schwerer (d.h. bei höherer Energiedichte) zündet, begünstigen anscheinend die Beschichtungsreaktion. Ein weiterer Einflussfaktor könnte der dominierende Wachstumsmechanismus sein. Wie bereits in Kapitel 5.2 behandelt, führt ein Schichtwachstum nach der Stranski-Kastranov-Mode zu einer flächigen Vernetzung der ersten Schichtlagen. Demgegenüber scheinen die leichten Edelgase eher den Vollmer-Weber-Mode mit ausschließlichem Insel bzw. Turmwachstum zu fördern. Dadurch kommt es zu keiner nennenswerten Vernetzung zwischen den aufwachsenden Inseln und die Schicht ist nicht haltbar. Leider ist diese nicht direkt nachweisbar, da die Pulverschichten aufgrund ihrer sehr geringen mechanischen Belastbarkeit einer Untersuchung unter dem Rasterelektronenmikroskop nicht zugänglich waren. Da das Kapillaritätsmodell in Phase 4 ein Ausfüllen der Kanäle zwischen den gebildeten Inseln postuliert könnte in Helium und Neon eine deutlich längere Beschichtungsdauer möglicherweise zu besserer Haltbarkeit der Schichten führen.

Die Notwendigkeit der Erforschung eines erhöhten Anregungsfrequenzbereiches konnte anhand der Charakterisierungsexperimente bestätigt werden. Es zeigte sich anhand der Ergebnisse der viel versprechende Pfad, die MSE Systeme von einer zunächst nach dem Paschengesetz optimierten Plasmaquelle zu einer Atmosphärendruckanwendung in verschiedensten Gasen unter Berücksichtigung des Zündbedingungsregimes weiterzuentwickeln. Durch den Einsatz höherer, variabler Anregungsfrequenzen war es möglich, den Arbeitsbereich der MSE-Systeme in den Bereich der Schutzgasatmosphäre anzuheben und nebenbei die Homogenität des Plasmas zu verbessern. Die *Abbildung 4.27* und *Abbildung 4.28* demonstrieren, dass höhere Frequenzen in einer weiteren Verbesserung der Plasmageneration

resultieren können und die Abnahme der Zündspannung mit zunehmenden Anregungsfrequenzen noch nicht erschöpft ist. Mit weitaus höheren Frequenzen oberhalb von 100 MHz sollte der Hochfrequenzmechanismus vollends dominieren und sogar eine Zündung in Umgebungsluft, eventuell mit MSE Systemen deren Elektrodenabstand weiter verringert werden muss ($< 10 \mu\text{m}$), möglich werden. Diese Kombination resultiert simultan in weiter erniedrigten Zündspannungen bei hohen Drücken und einer Minimierung der Alterung der MSE Systeme, da der Nachteil von DC-Entladungen, nämlich sputtern, verhindert wird.

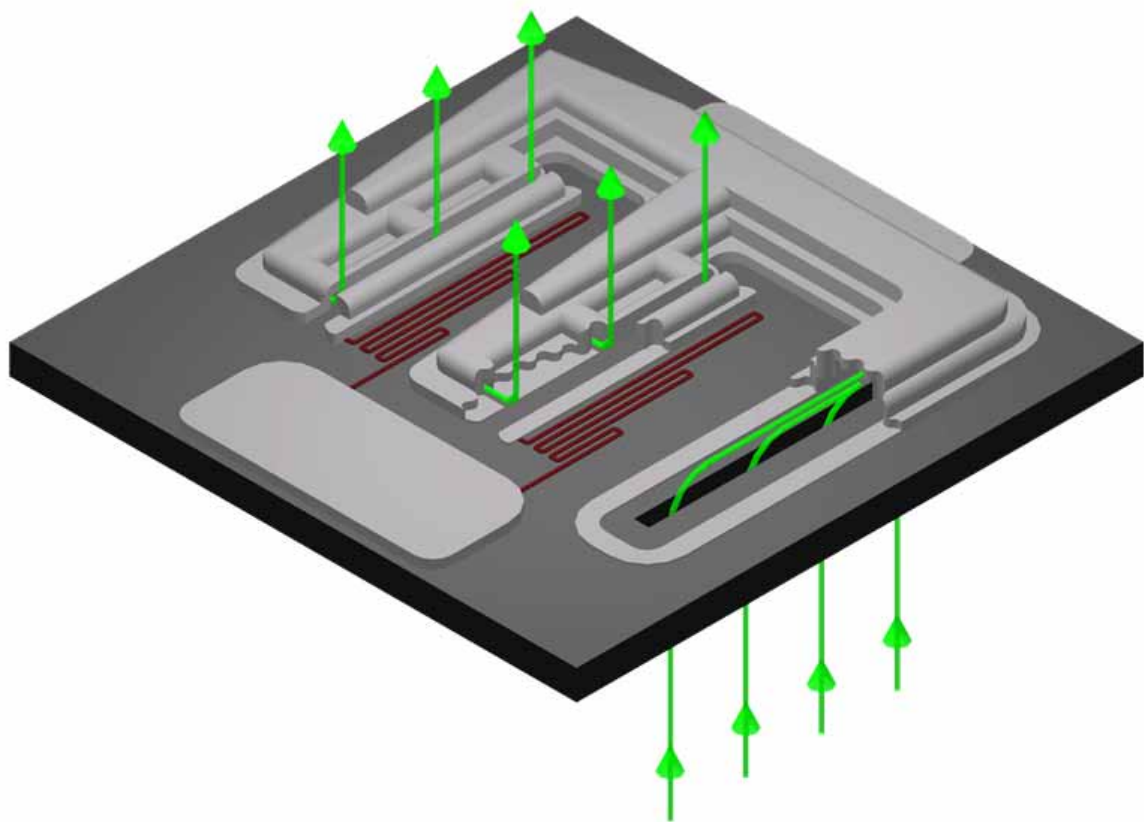


Abbildung 6.2: MSE-Plasmaquelle mit einer Gaszufuhr durch die Elektrodenspalte.

Abschließend können die, mit den mikrostrukturierten Elektrodensystemen (MSE) gezündeten, nicht-thermische Plasmen zur Abscheidung von Schichten auf hitzeempfindlichen Substraten verwendet werden. Um eine weitere Verbesserung des Beschichtungsergebnisses zu erzielen ist es sinnvoll darüber nachzudenken, den TEOS Anteil im Gasgemisch leicht zu erhöhen, indem man den Bubbler mittels eines Thermostaten auf mehr als 0°C temperiert. Es ist aber zu beachten, dass ein höherer TEOS-Gehalt zu einer Erhöhung der Zündspannung für das Plasma

führt. Ebenso eignen sich die reaktiven Spezies des Plasmas selbst resistente Referenzsporen zu deaktivieren. Zwar ist eine Optimierung der Plasmaparameter in Richtung dieser Anwendung noch nicht abgeschlossen, doch können ebenso mit der LIF Methode vorher identifizierte keimabtötende Spezies orts- und zeitaufgelöst im Plasma identifiziert und optimiert werden.

Die neueste Weiterentwicklung der MSE Plasmaquelle am IMT mit der Möglichkeit den Gasstrom durch den Elektrodenspalt zu leiten (siehe *Abbildung 6.2*), führt zu einer weiteren Ausweitung des Anwendungspotentials. Zum einen werden die reaktiven Spezies des Plasma durch den Gasstrom in Richtung des Substrates einer Anwendung transportiert und machen z. B. die Verwendung eines Substratbias überflüssig und zum anderen wird durch den Gasstrom die hohe Temperatur der MSE nicht nur über den MSE-Halter abgeleitet sondern auch an den Gasstrom abgegeben.

7. Anhang

Herleitung von α :

Ansatz: Transmission von Elektronen in einem homogenen Medium (nach Lambert-Beer)

$$I(\lambda) = I_0 \cdot e^{-\delta \cdot n \cdot \lambda}, I \text{ sei normiert also gilt: } \int_0^\infty I(\lambda) d\lambda = 1$$

mit n = Gasteilchendichte, λ = „Eindringtiefe“ = freie Weglänge, σ = Absorptionsquerschnitt.

Fragestellung:

1.) Welcher Anteil der Elektronen erreicht eine Eindringtiefe von $\lambda_c = U_0/E$ und damit die nötige Ionisierungsenergie U_0 ?

$$W(\lambda_c) = \int_{\lambda_c}^\infty I(\lambda) d\lambda = I_0 \cdot \int_{\lambda_c}^\infty e^{-\sigma \cdot n \cdot \lambda} d\lambda = \left[-\frac{I_0}{\sigma \cdot n} \cdot e^{-\sigma \cdot n \cdot \lambda} \right]_{\lambda_c}^\infty = \frac{I_0}{\sigma \cdot n} \cdot e^{-\sigma \cdot n \cdot \lambda_c} \quad (\text{A.1})$$

$$\text{mit } \lambda_c = U_0/E \text{ und } n = p/k \cdot T \text{ und ergibt sich: } W(\lambda_c) = \frac{I_0 \cdot k \cdot T}{\sigma \cdot p} \cdot e^{-\frac{\sigma \cdot p \cdot U_0}{E \cdot k \cdot T}} \quad (\text{A.2})$$

$$\text{mit } A = \frac{I_0 \cdot k \cdot T}{\sigma \cdot p^2} \text{ und } B = \frac{\sigma \cdot U_0}{k \cdot T} \text{ wird Gleichung A.2 zu: } W(\lambda_c) = (A \cdot p) \cdot e^{-B \cdot \frac{p}{E}} \quad (\text{A.3})$$

vereinfacht.

2.) Wann erreichen bei doppelt logarithmischer Auftragung (siehe Kapitel 2.2.1) die Elektronen ihre maximale Ionisationsfähigkeit?

$$\frac{d}{d\left(\ln \frac{E}{p}\right)} \left(\ln \frac{A}{E} \right) = \frac{d}{d\left(\ln \frac{E}{p}\right)} \left(-\frac{B \cdot p}{E} + \ln A - \ln \frac{E}{p} \right) = 0 \quad (\text{A.4})$$

mit $x=E/p$; $y = \ln x$; $dy/dx = 1/x = p/E$, $dy = p/E dx$ ist schliesslich $dy = p/E d(E/p)$

$$\frac{d}{d\left(\ln \frac{E}{p}\right)} \left(-\frac{B \cdot p}{E} + \ln A - \ln \frac{E}{p} \right) = \frac{d}{\frac{p}{E} d\left(\frac{E}{p}\right)} \left(-\frac{B \cdot p}{E} + \ln A - \ln \frac{E}{p} \right) = \frac{E}{p} \cdot \frac{d}{d\left(\frac{E}{p}\right)} \left(-\frac{B \cdot p}{E} + \ln A - \ln \frac{E}{p} \right) = 0 \quad (\text{A.5})$$

mit $E/p = z$ vereinfacht sich Gleichung A.5 zu:

$$z \cdot \frac{d}{dz} \left(-\frac{B}{z} + \ln A - \ln z \right) = 0 \quad (\text{A.6})$$

$$z \cdot \left(\frac{B}{z^2} - \frac{1}{z} \right) = 0 \quad (\text{A.7})$$

$$B = z \quad (\text{A.8})$$

$$\eta \left(B = \frac{E}{p} = z \right) = \frac{A}{e \cdot B} \quad (\text{A.9})$$

8. Danksagung

Ich möchte Herrn Prof. Dr. Karl-Heinz Gericke für die Möglichkeit danken, die er mir dadurch gegeben hat, in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren. Des Weiteren bedanke ich mich für seine Unterstützung und Erbauung während dieser Zeit aktiver Forschung unter seiner Anweisung.

Ich möchte mich ebenso bei Herrn Dr. Lutz Baars-Hibbe und Andreas Schenk für die exzellente Teamarbeit im zeitweiligen Trio der kleinen Plasmagruppe bedanken, die zu so vielen Veröffentlichungen geführt hat.

Ich war immer sehr froh über das Arbeitsklima der gesamten „Laserchemie“-Abteilung. Ich bin dabei speziell Herrn Dr. Christof Maul sehr dankbar für den geebneten Zugang zur Physikalischen Chemie und Jörg Lauenstein für seine Nerven aus Stahl in allen Lebenslagen. Ich bedanke mich ebenso bei Heidemaria Volkert für die Hilfe, bürokratische Notwendigkeiten kurz und bündig hinter mich zu bringen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Klaus-Dieter Becker für die Übernahme des 2. Referats.

Spezieller Dank gebührt den Projektpartnern Philipp Sichler und Nina Lucas vom Institut für Mikrotechnologie unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Stephanus Büttgenbach. Ich bin glücklich, die Gelegenheit gehabt zu haben, mit beiden Ingenieuren den Weg der Weiterentwicklung der MSE's in einem Forschungsprojekt gemeinsam beschritten zu haben. Ebenso danke ich Dr. Siegfried Draeger und Dr. Barbara Schulz vom Institut für Mikrobiologie für die Bereitstellung der Kulturen und die Hilfe im experimentellen Umgang damit.

Ein sehr großer Dank gebührt Dr. Eduard Marinus van Veldhuizen für die Möglichkeit mit einer höherfrequenten Spannungsquelle der TU Eindhoven den Betrieb in Stickstoff bei Atmosphärendruck zu ermöglichen und weiterhin zu erforschen.

Ich möchte mich bei Karl-Peter Ahrens, Thorsten Himstedt, Manfred Hilpert und Bernd Sladeczek aus unserer Werkstatt für die Geduld mit mir bedanken.

Vielen Studienarbeitern, die mich bei meinen zahllosen Experimenten unterstützt haben, sei auf diesem Wege ebenso gedankt.

Meine Dankbarkeit möchte ich ebenso gegenüber meiner Familie und meinen Freunden aussprechen, die mich sowohl in guten als auch in weniger guten Tagen unterstützt und verstanden haben.

9. Referenzen

-
- ¹ S. Caspar, „*Evaluierung Plasmatechnik*“, VDI Technologiezentrum GmbH, Düsseldorf **2004**.
- ² G. Janzen, „*Plasmatechnik*“, Hüthig, Heidelberg **1992**, 234.
- ³ S. Vepřek, *Plasma Chem. and Plasma Processing (Supplement)* **1989**, 9, 29.
- ⁴ F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R. Ben Gadri, P. Ségur, C. Mayoux, *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 2950-2957.
- ⁵ F. Massines, P. Segur, N. Gherardi, C. Khamphan, A. Ricard, *Surf. Coat. Technol.* **2003**, 174-175, 8-14.
- ⁶ S. Okazaki, M. Kogoma, M. Uehara, Y. Kimura, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1993**, 26, 889-892.
- ⁷ T. Yokoyama, M. Kogoma, T. Moriwaki, S. Okazaki, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1990**, 23, 1125-1128.
- ⁸ Trunec, A. Brablec, J. Buchte, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2001**, 34, 1697-1699.
- ⁹ K. Kelly-Wintenberg, A. Hodge, T. C. Montie, L. Deleanu, D. Sherman, J. R. Roth, P. P. Tsai, L. Wadsworth, *J. Vac. Sci. Technol.* **1999**, 17, 1539-1544.
- ¹⁰ A. Schütze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, R. F. Hicks, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **1998**, 26, 1685-1694.
- ¹¹ J. Park, I. Henins, H. W. Herrmann, G. S. Selwyn, *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 15-19.
- ¹² J. Park, I. Henins, H. W. Herrmann, G. S. Selwyn, *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 20-28.
- ¹³ R. H. Stark, K. H. Schoenbach, *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 2075-2080.
- ¹⁴ R. H. Stark, K. H. Schoenbach, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 3770-3772.
- ¹⁵ C. Penache, A. Bräuning-Demian, L. Spielberger, H. Schmidt-Böcking, *Proceedings of the Seventh International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE VII)*, Greifswald **2000**, 501-505.
- ¹⁶ J. G. Eden, S.-J. Park, N. P. Ostrom, S. T. McCain, C. J. Wagner, B. A. Vojak, J. Chen, C. Liu, P. von Allmen, F. Zenhausern, D. J. Sadler, C. Jensen, D. L. Wilcox, J. J. Ewing, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36, 2869-2877.
- ¹⁷ S.-J. Park, C. J. Wagner, C. M. Herring, J. G. Eden, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 199-201.
- ¹⁸ C. Geßner, P. Scheffler, K.-H. Gericke, *Proc. 7th Int. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE VII)*, Greifswald **2000**, 112-116.
- ¹⁹ P. Scheffler, „*Mikroelektroden-Arrays als nicht thermische Plasmaquelle für einen weiten Druckbereich bis 1000 mbar*“, Dissertation Braunschweig, Cuvillier, Göttingen **2001**, ISBN 3-89873-239-8.

-
- ²⁰ C. Geßner, P. Scheffler, K.-H. Gericke, *Proceedings of the International Conference on Phenomena in Ionized Gases (XXV ICPIG)*, Nagoya **2001**, 4, 151-152.
- ²¹ C. Geßner, „*Mikrostrukturierte Elektrodensysteme - Einsatz einer neuartigen nicht-thermischen Plasmaquelle zur Abgasnachbehandlung, Beschichtung und Synthese in einem weiten Druckbereich bis 1000 mbar*“, Dissertation Braunschweig, Cuvillier, Göttingen **2001**, ISBN 3-89873-325-4.
- ²² H. Schlemm, D. Roth, *Surf. Coat. Technol.* **2001**, 142-144, 272-276.
- ²³ K.-H. Gericke, C. Geßner, P. Scheffler, *Vacuum* **2002**, 65, 291-297.
- ²⁴ “*Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change*“, Third Session of the Conference of the Parties, Kyoto **1997**.
- ²⁵ C. Hartz, J. W. Bevan, M. W. Jackson, B. A. Wofford, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 682-687.
- ²⁶ B. A. Wofford, M. W. Jackson, C. Hartz, J. W. Bevan, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 1892-1897.
- ²⁷ L. Baars-Hibbe, P. Sichler, K.-H. Gericke, *27th Intern. Exhibition-Congress on Chem. Engin., Environ. Protection and Biotechn. (ACHEMA 2003)*, Frankfurt am Main **2003**, Microreaction Engineering, 10.
- ²⁸ L. Baars-Hibbe, P. Sichler, C. Geßner, K.-H. Gericke, S. Büttgenbach, Abschlußbericht zum Verbundvorhaben „*Elektrisch steuerbare Mikroreaktoren zur Abgasentsorgung fluorhaltiger Substanzen*“, Braunschweig **2003**, FKZ 03D0070B/6, veröffentlicht unter <http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/Forschung/Plasma/index.htm>.
- ²⁹ L. Baars-Hibbe, P. Sichler, C. Schrader, C. Geßner, K.-H. Gericke, S. Büttgenbach, *Surf. Coat. Technol.* **2003**, 174-175, 519-523.
- ³⁰ P. Sichler, S. Büttgenbach, L. Baars-Hibbe, C. Schrader, K.-H. Gericke, *Chem. Eng. Journal* **2004**, 101, 465-468.
- ³¹ P. Sichler, „*Mikrostrukturierte Fingerelektroden als Plasmaquellen*“, Dissertation Braunschweig, Shaker, Aachen **2006**, ISBN 3-8322-5172-3.
- ³² E. J. Tonniss, D. B. Graves, V. H. Vartanian, L. Beu, T. Lii, R. Jewett, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2000**, 18, 393-400.
- ³³ Bergmann, Schäfer, „*Vielteilchensysteme*“, de Gruyter, Berlin **1992**, 5, 97-225.
- ³⁴ G. Janzen, „*Plasmatechnik*“, Hüthig, Heidelberg **1992**, 40-43.
- ³⁵ G. Franz, „*Oberflächentechnologie mit Niederdruckplasmen*“, Springer Verlag, Berlin Heidelberg **1994**, 11-12.
- ³⁶ J. R. Roth, „*Industrial Plasma Engineering*“, IOP Publishing, Bristol **1995**.
- ³⁷ Yu. P. Raizer, *Gas Discharge Physics*“, Springer Verlag, Berlin Heidelberg **1997**, 56, 133-135.

-
- 38 Wiesemann, „Einführung in die Gaselektronik“, B. G. Teubner, Stuttgart **1976**.
- 39 A. Rutscher, H. Deutsch, „Plasmatechnik“, Carl Hanser, München, Wien **1984**.
- 40 U. Kogelschatz, B. Eliasson and W. Egli, *J. Phys. IV France* **1997**, 7, C4-47 to C4-66.
- 41 C. Penache, “*Study of High-Pressure Glow Discharges Generated by Micro-Structured Electrode (MSE) Arrays*”, Dissertation Frankfurt **2002**.
- 42 P. Debye, E. Hückel, *Phys. Z.* **1923**, 24, 185.
- 43 F. Paschen, *Ann. Phys. Chem.* **1889**, 37, 69-96.
- 44 S. G. Brown, “*Encyclopedia of Physics, Gas Discharges II*”, Springer, Berlin **1956**, 22.
- 45 H. Lindner, H. Brauer, C. Lehmann, „*Taschenbuch der Elektrotechnik und Elektronik*“, Carl Hanser, München, Wien **1999**, 109-120.
- 46 F. Tochikubo, T. Watanabe, *Proceed. XIII Intern. Conf. on Gas Discharges and their Applications*, Glasgow **2000**, 1, 307-310.
- 47 S. Kakuta, T. Makabe, F. Tochikubo, *J. Appl. Phys.* **1993**, 74, 4907-4914.
- 48 A. Grill, “*Cold Plasma in Materials Fabrication*“, IEEE Press, New York **1994**, 24-34.
- 49 W. Rieder, „*Plasma und Lichtbogen*“, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, **1967**, 74.
- 50 L. Tonks, I. Langmuir, *Phys. Rev.* **1929**, 33, 195-210.
- 51 L. Tonks, *Phys. Rev.* **1931**, 37, 458-483.
- 52 P. W. Atkins, „*Physikalische Chemie*“, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- 53 A.F. Holleman, E. Wiberg, „*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*“, Walter de Gruyter, Berlin, New York **1995**.
- 54 M. J. Brunger, L. Campbell, D. C. Cardwright, A. G. Middleton, B. Mojarabbi, und P. J. O. Teubner, *Journal Physics B.*, **2000**, 33, 783-808.
- 55 J. O'Brien, P. J. Hughes, M. Brunet, B. O'Neill, J. Alderman, B. Lane, A. O'Riordan, C. O'Driscoll, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **2001**, 11, 353-358.
- 56 H. Lorenz, M. Despont, N. Fahrni, N. LaBianca, P. Renaud and P. Vettiger, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **1997**, 7, 121-124.
- 57 D. R. Lide, “*CRC Handbook of Chemistry and Physics*”, 76th Edition, CRC Press Boca Raton, New York, London, Tokyo **1996**.
- 58 LaVision 2 D Messtechnik GmbH, *Operation Manual FlameStar 2F Camera System*, **1998**.
- 59 L. Baars-Hibbe, Nachweis von ¹⁵NO in Gegenwart von ¹⁴NO in der Atemluft mit Hilfe der Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF)-Spektroskopie; Diplomarbeit; Braunschweig, **2001**.
- 60 J. Lauenstein, *In situ Nachweis von ¹⁵NO in der Atemluft*, Diplomarbeit, Braunschweig, **2002**.
- 61 J. Lauenstein and K.-H. Gericke, “Breath analysis for clinical diagnosis and therapeutic monitoring“, World scientific, Singapore **2005**, 161-169.
- 62 L. Dong, J. Ran und Z. Mao, *Applied Physics Letters*, **2005**, 86, 161501.

-
- ⁶³ M. Oehme, „*Praktische Einführung in die GC/MS-Analytik mit Quadrupolen*“, Hüthig, Heidelberg, **1996**.
- ⁶⁴ D. R. Lide, „*CRC Handbook of Chemistry and Physics*“, CRC Press, Florida, **1999**, 79.
- ⁶⁵ L. Huxley, R. Crompton, „*The Diffusion and Drift of Electrons in Gases*“, Wiley, New York, **1974**, 627 - 631.
- ⁶⁶ Racah, *Phys. ev.*, **1942**, 61, 537.
- ⁶⁷ C. E. Moore, „*Atomic Energy Levels*“, Circular of the National Bureau of Standards, Washington **1949**.
- ⁶⁸ C. Maul, „*Konkurrierende Dynamik beim Dreikörperzerfall von Molekülen*“, Dissertation, Frankfurt/M, **1995**.
- ⁶⁹ J. D. Bradshaw, M. O. Rodgers, D. D. Davis, *Applied Optic*, **1982**, 21, 14-15.
- ⁷⁰ J. Luque, D. R. Crosley, *Journal of Chemical Physics*, **1999**, 111, 16, 7405-7415.
- ⁷¹ A. Schenk, *Prozesse in der Gasphase bei der Aminierung von Oberflächen mit Atmosphärendruckplasmen*, Diplomarbeit, Braunschweig, **2006**.
- ⁷² Th. M. Brugman, G. G. M. Stoffels, N. Dam, W. L. Meerts und J. J. ter Meulen, *Appl. Phys. B*, **1997**, 64, 717-724.
- ⁷³ L. Baars-Hibbe, P. Sichler, C. Schrader, N. Lucas, K.-H. Gericke and S. Büttgenbach, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2005**, 38, 510-517.
- ⁷⁴ L. Baars-Hibbe, P. Sichler, C. Schrader, K.-H. Gericke and S. Büttgenbach, *Plasma Process Polym.*, **2005**, 2, 174-182.
- ⁷⁵ H. G. Schlegel, „*Allgemeine Mikrobiologie*“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1969**.
- ⁷⁶ C. Schrader, P. Sichler, L. Baars-Hibbe, N. Lucas, A. Schenk, S. Draeger, K.-H. Gericke, S. Büttgenbach, *Surface and Coatings Technology* **2005**, 200 / 1-4, 655-659.
- ⁷⁷ T. Gans, M. Osiac, D. O’Connell, V. A. Kadetov, U. Czarnetzki, T. Schwarz-Seliger, H. Halfmann und P. Awakowicz, *Plasma Phys. Control. Fusion*, **2005**, 47, A353-A360.
- ⁷⁸ W. L. Morgan, C. Winstead, V. Mc Koy, *J. Appl. Phys.*, **2002**, Vol. 92, No. 3, 1663-1667.
- ⁷⁹ G. J. Courval, D. G. Gray und D. A. I. Goring, *Polymer Letters*, **1976**, 14, 231.
- ⁸⁰ P. Messerer, H. Halfmann, M. Czichy, M. Schulze, P. Awakowicz, *Surface Engineering in Materials Science III*, **2005**, 205-215.